

ОРГАНИЧЕСКАЯ

ХИМИЯ

ПРЕДМЕТ И ПУТИ РАЗВИТИЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Трудно представить прогресс в какой бы то ни было области хозяйства без химии – в частности, без органической химии. Все сферы хозяйства связаны с современной химической наукой и технологией.

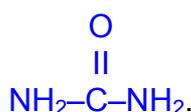
Органическая химия изучает вещества, содержащие в своем составе углерод, за исключением окиси углерода, углекислого газа и солей угольной кислоты (эти соединения по свойствам ближе к неорганическим соединениям).

Как наука органическая химия до середины XVIII века не существовала. К тому времени различали три вида химии: химию животных, растительную и минеральную. **Химия животных** изучала вещества, входящие в состав животных организмов; **растительная** – вещества, входящие в состав растений; **минеральная** – вещества, входящие в состав неживой природы. Этот принцип, однако, не позволял отделить органические вещества от неорганических. Например, янтарная кислота относилась к группе минеральных веществ, так как ее получали перегонкой ископаемого янтаря, поташ входил в группу растительных веществ, а фосфат кальция – в группу животных веществ, так как их получали прокаливанием соответственно растительных (древесина) и животных (кости) материалов.

В первой половине XIX века было предложено выделить соединения углерода в самостоятельную химическую дисциплину – органическую химию.

Среди ученых в то время господствовало **виталистическое** мировоззрение, согласно которому органические соединения образуются только в живом организме под влиянием особой, сверхъестественной "жизненной силы". Это означало, что получить органические вещества путем синтеза из неорганических невозможно, что между органическими и неорганическими соединениями лежит непреодолимая пропасть. Витализм настолько укрепился в умах ученых, что долгое время не предпринималось никаких попыток синтеза органических веществ. Однако витализм был опровергнут практикой, химическим экспериментом.

В 1828 г. немецкий химик Вёлер, работая с циановокислым аммонием, случайно получил мочевины



В 1854 г. француз Бертло синтезировал вещества, относящиеся к жирам, а в 1861 г. русский ученый Бутлеров синтезировал вещества, относящиеся к классу сахаров. Это были тяжелые удары по виталистической теории, окончательно разбивающие убеждение о невозможности синтеза органических соединений.

Эти и другие достижения химиков требовали теоретического объяснения и обобщения возможных путей синтеза органических соединений и связи их свойств со строением.

Исторически первой теорией органической химии стала **теория радикалов** (Ж.Дюма, Ю.Либих, И.Берцелиус). По мнению авторов, многие превращения органических соединений протекают так, что некоторые группы атомов (радикалы), не изменяясь, переходят из одного органического соединения в другое. Однако, вскоре было установлено, что в органических радикалах атомы водорода могут замещаться даже на такие отличные от водорода по химической природе атомы, как атомы хлора, и при этом тип химического соединения сохраняется.

Теорию радикалов сменила более совершенная и охватывающая больший экспериментальный материал **теория типов** (О.Лоран, Ш.Жерар, Ж.Дюма). Теория типов классифицировала органические вещества по типам превращений. К типу водорода относили углеводороды, к типу хлороводорода – галогенопроизводные, к типу воды – спирты, эфиры, кислоты и их ангидриды, к типу аммиака – амины. Однако накапливающийся огромный экспериментальный материал уже не укладывался в известные типы и, кроме того, теория типов не могла предсказать существование и пути синтеза новых органических соединений. Развитие науки требовало создания новой, более прогрессивной теории, для рождения которой уже существовали некоторые предпосылки: установлена четырехвалентность углерода (А.Кекуле и А.Кольбе, 1857 год), показана способность атома углерода образовывать цепочки атомов (А.Кекуле и А.Купер, 1857 год).

Решающая роль в создании **теории строения органических соединений** принадлежит великому русскому ученому Александру Михайловичу Бутлерову. 19 сентября 1861 года на 36-м съезде немецких естествоиспытателей А.М.Бутлеров обнародовал ее в докладе "О химическом строении вещества".

Основные положения теории химического строения А.М.Бутлерова можно свести к следующему.

1. Все атомы в молекуле органического соединения связаны друг с другом в определенной последовательности в соответствии с их валентностью. Изменение последовательности расположения атомов приводит к образованию нового вещества с новыми свойствами. **Например**, составу вещества C_2H_6O отвечают два разных соединения: диметиловый эфир (CH_3-O-CH_3) и этиловый спирт (C_2H_5OH).
2. Свойства веществ зависят от их химического строения. Химическое строение – это определенный порядок в чередовании атомов в молекуле, во взаимодействии и взаимном влиянии атомов друг на друга – как соседних, так и через другие атомы. В результате каждое вещество имеет свои особые физические и химические свойства. **Например**, диметиловый эфир – это газ без запаха, нерастворимый в воде, $t^{\circ}пл. = -138^{\circ}C$, $t^{\circ}кип. = 23,6^{\circ}C$; этиловый спирт – жидкость с запахом, растворимая в воде, $t^{\circ}пл. = -114,5^{\circ}C$, $t^{\circ}кип. = 78,3^{\circ}C$.
Данное положение теории строения органических веществ объяснило явление изомерии, широко распространенное в органической химии. Приведенная пара соединений – диметиловый эфир и этиловый спирт – один из примеров, иллюстрирующих явление изомерии.
3. Изучение свойств веществ позволяет определить их химическое строение, а химическое строение веществ определяет их физические и химические свойства.
4. Атомы углерода способны соединяться между собой, образуя углеродные цепи различного вида. Они могут быть как открытыми, так и замкнутыми (циклическими), как прямыми, так и разветвленными. В зависимости от числа связей, затрачиваемых атомами углерода на соединение друг с другом, цепи могут быть насыщенными (с одинарными связями) или ненасыщенными (с двойными и тройными связями).
5. Каждое органическое соединение имеет одну определенную формулу строения или структурную формулу, которую строят, основываясь на положении о четырехвалентном углероде и способности его атомов образовывать цепи и циклы. Строение молекулы как реального объекта можно изучить экспериментально химическими и физическими методами.

А.М.Бутлеров не ограничился теоретическими объяснениями своей теории строения органических соединений. Он провел ряд экспериментов, подтвердив предсказания теории получением изобутана, трет. бутилового спирта и т.д. Это дало возможность А.М.Бутлерову заявить в 1864 году, что имеющиеся факты позволяют ручаться за возможность синтетического получения любого органического вещества.

В дальнейшем развитии и обосновании теории строения органических соединений большую роль сыграли последователи Бутлерова - В.В.Марковников, Е.Е.Вагнер, Н.Д.Зелинский, А.Н.Несмеянов и др.

Современный период развития органической химии в области теории характеризуется все возрастающим проникновением методов квантовой механики в органическую химию. С их помощью решаются вопросы о причинах тех или иных проявлений взаимного влияния атомов в молекулах. В области развития органического синтеза современный период характеризуется значительными успехами в получении многочисленных органических соединений, в число которых входят природные вещества - антибиотики, разнообразные лекарственные соединения, многочисленные высокомолекулярные соединения. Органическая химия глубоко проникла в сферу физиологии. Так, с химической точки зрения изучена гормональная функция организма, механизм передачи нервных импульсов. Ученые вплотную подошли к разрешению вопроса о строении и синтезе белка.

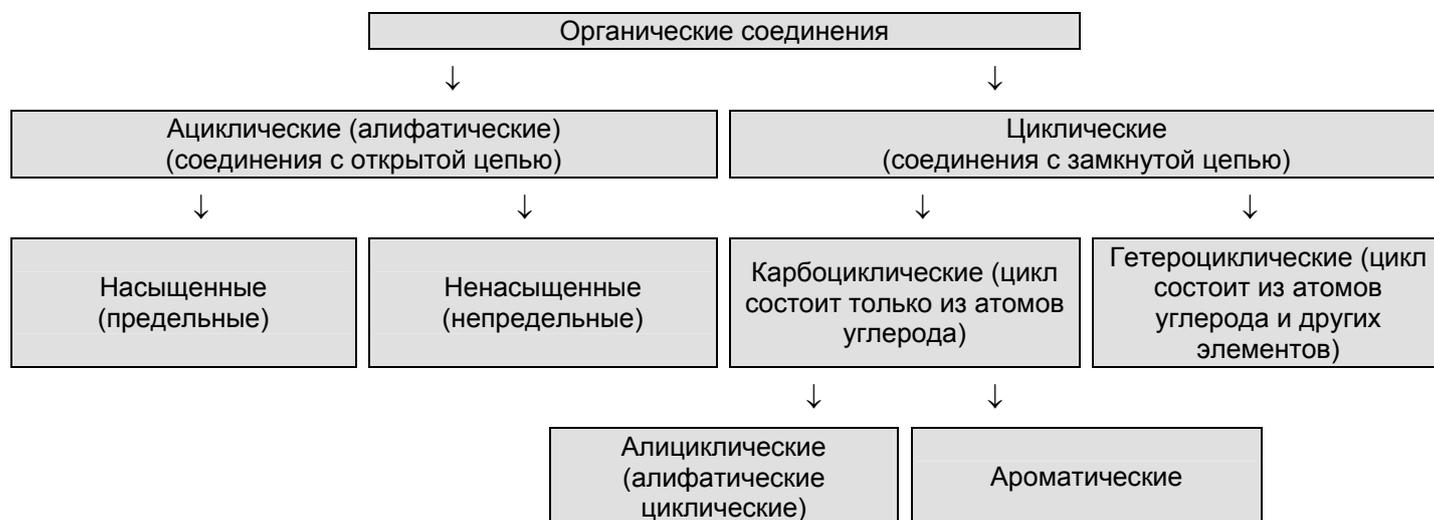
Органическая химия как самостоятельная наука продолжает существовать и интенсивно развиваться. Это объясняется следующими причинами:

1. **Многообразием органических соединений**, обусловленным тем, что углерод в отличие от других элементов способен соединяться друг с другом, давая длинные цепочки (изомеры). В настоящее время известно около 6 млн. органических соединений, в то время как неорганических - только около 700 тысяч.
2. **Сложностью молекул органических веществ**, содержащих до 10 тысяч атомов (например, природные биополимеры - белки, углеводы).
3. **Специфичностью свойств органических соединений** по сравнению с неорганическими (неустойчивостью при сравнительно невысоких температурах, низкой – до 300°C – температурой плавления, горючестью).
4. **Медленно идущими реакциями между органическими веществами** по сравнению с реакциями, характерными для неорганических веществ, образованием побочных продуктов, спецификой выделения получающихся веществ и технологическим оборудованием.
5. **Огромным практическим значением органических соединений**. Они - наша пища и одежда, топливо, разнообразные лекарственные препараты, многочисленные полимерные материалы и т.д.

Классификация органических соединений

Огромное количество органических соединений классифицируют с учетом строения углеродной цепи (углеродного скелета) и наличия в молекуле функциональных групп.

На схеме представлена классификация органических соединений в зависимости от строения углеродной цепи.



Простейшими представителями ациклических соединений являются алифатические углеводороды - соединения, содержащие только атомы углерода и водорода. Алифатические углеводороды могут быть насыщенными (алканы) и ненасыщенными (алкены, алкадиены, алкины).

Простейшим представителем алициклических углеводородов служит циклопропан, содержащий цикл из трех углеродных атомов.

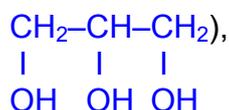
Ароматический ряд объединяет ароматические углеводороды - бензол, нафталин, антрацен и т.д., а также их производные.

Гетероциклические соединения могут содержать в цикле, кроме атомов углерода, один или несколько атомов других элементов - гетероатомов (кислород, азот, серу и др.).

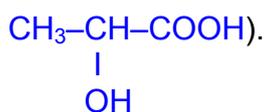
В каждом представленном ряду органические соединения делятся на классы в зависимости от состава и строения. Наиболее простым классом органических соединений являются углеводороды. При замене атомов водорода в углеводородах на другие атомы или группы атомов (функциональные группы) образуются другие классы органических соединений данного ряда.

Функциональная группа - атом или группа атомов, устанавливающие принадлежность соединения к классам органических соединений и определяющие главные направления его химических превращений.

Соединения с одной функциональной группой называются монофункциональными (метанол $\text{CH}_3\text{-OH}$), с несколькими одинаковыми функциональными группами - полифункциональными (глицерин



с несколькими разными функциональными группами - гетерофункциональными (молочная кислота



Соединения каждого класса составляют гомологические ряды. Гомологический ряд – это бесконечный ряд органических соединений, имеющих сходное строение и, следовательно, сходные химические свойства и отличающихся друг от друга на любое число CH_2 - групп (гомологическая разность).

Основные классы органических соединений следующие:

I. Углеводороды (R-H).

II. Галогенопроизводные (R-Hlg).

III. Спирты (R-OH).

IV. Эфиры простые и сложные (R-O-R' , $\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{R-C} \\ | \\ \text{OR}' \end{array}$).

V. Карбонильные соединения (альдегиды и кетоны) ($\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{R-C} \\ | \\ \text{H} \end{array}$, $\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{R-C-R} \end{array}$).

VI. Карбоновые кислоты ($\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{R-C} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$).

VII. Амины (R-NH_2 , $\begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{NH} \\ | \\ \text{R}' \end{array}$, $\begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{R-N-R}' \\ | \\ \text{R}'' \end{array}$).

VIII. Нитросоединения (R-NO_2).

IX. Сульфо кислоты ($\text{R-SO}_3\text{H}$).

Число известных классов органических соединений не ограничивается перечисленными, оно велико и с развитием науки все время увеличивается.

Все классы органических соединений взаимосвязаны. Переход от одних классов соединений к другим осуществляется в основном за счет превращений функциональных групп без изменения углеродного скелета.

Классификация реакций органических соединений по характеру химических превращений

Органические соединения способны к разнообразным химическим превращениям, которые могут проходить как без изменения углеродного скелета, так и с таковым. Большинство реакций проходит без изменения углеродного скелета.

I. Реакции без изменения углеродного скелета

К реакциям без изменения углеродного скелета относятся следующие:

- 1) замещения: $RH + Br_2 \rightarrow RBr + HBr$,
- 2) присоединения: $CH_2=CH_2 + Br_2 \rightarrow CH_2Br - CH_2Br$,
- 3) отщепления (элиминирования): $CH_3-CH_2-Cl \rightarrow CH_2=CH_2 + HCl$,
- 4) изомеризации: $CH_3-CH_2-C \equiv CH \xrightleftharpoons[Na]{C_2H_5ONa} CH_3-C \equiv C-CH_3$

Реакции замещения характерны для всех классов органических соединений. Замещаться могут атомы водорода или атомы любого другого элемента, кроме углерода.

Реакции присоединения характерны для соединений с кратными связями, которые могут быть между атомами углерода, углерода и кислорода, углерода и азота и т. д., а также для соединений, содержащих атомы со свободными электронными парами или вакантными орбиталями.

К реакциям элиминирования способны соединения, содержащие электроотрицательные группировки. Легко отщепляются такие вещества, как вода, галогеноводороды, аммиак.

К реакциям изомеризации без изменения углеродного скелета особенно склонны непредельные соединения и их производные.

II. Реакции с изменением углеродного скелета

К этому типу превращений органических соединений относятся следующие реакции:

- 1) удлинения цепи,
- 2) укорачивания цепи,
- 3) изомеризации цепи,
- 4) циклизации,
- 5) раскрытия цикла,
- 6) сжатия и расширения цикла.

Химические реакции проходят с образованием различных промежуточных продуктов. Путь, по которому осуществляется переход от исходных веществ к конечным продуктам, называется механизмом реакции. В зависимости от механизма реакции они делятся на радикальные и ионные. Ковалентные связи между атомами А и В могут разрываться таким образом, что электронная пара или делится между атомами А и В, или передается одному из атомов. В первом случае частицы А и В, получив по одному электрону, становятся свободными радикалами. Происходит гомолитическое расщепление:



Во втором случае электронная пара переходит к одной из частиц и образуются два разноименных иона. Поскольку образующиеся ионы имеют различные электронные структуры, этот тип разрыва связи называется гетеролитическим расщеплением:



Положительный ион в реакциях будет стремиться присоединить к себе электрон, т. е. будет вести себя как электрофильная частица. Отрицательный ион – так называемая, нуклеофильная частица будет атаковать центры с избыточными положительными зарядами.

Изучение условий и методов проведения, а также механизмов реакций органических соединений составляет основное содержание данного курса органической химии.

Вопросы номенклатуры органических соединений, как правило, излагаются во всех учебниках органической химии, поэтому мы сознательно опускаем рассмотрение этого материала, обращая внимание на то, что во всех случаях написания уравнений реакций исходные и образующиеся соединения снабжаются соответствующими названиями. Эти названия со знанием основ номенклатуры позволят каждому самостоятельно решить вопросы, связанные с номенклатурой органических соединений.

Изучение органической химии начинают по обыкновению с алифатического ряда и с наиболее простого класса веществ – углеводов.

УГЛЕВОДОРОДЫ

Углеводороды – самые простые органические соединения, состоящие из углерода и водорода. В зависимости от характера углеродных связей и соотношения между количеством атомов углерода и водорода они делятся на предельные (насыщенные) и непредельные (ненасыщенные) с одной или несколькими кратными связями. В зависимости от строения углеродной цепи углеводороды относятся к соединениям с открытой (незамкнутой) углеродной цепью и с замкнутой, т.е. к циклическим соединениям. Среди циклических углеводородов особую группу составляют ароматические углеводороды, отличающиеся рядом специфических свойств.

ПРЕДЕЛЬНЫЕ (НАСЫЩЕННЫЕ) УГЛЕВОДОРОДЫ

[Алканы](#)
[Циклоалканы](#)

НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

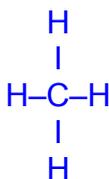
[Алкены](#)
[Алкадиены](#)
[Алкины](#)

УГЛЕВОДОРОДЫ

АЛКАНЫ (ПАРАФИНЫ)

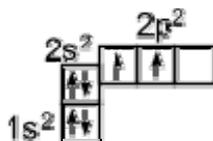
К предельным углеводородам – алканам (парафинам) относятся соединения с открытой цепью, в которых атомы углерода соединены друг с другом простыми (одинарными) связями, а остальные свободные их валентности насыщены атомами водорода. В обычных условиях алканы мало реакционноспособны, откуда возникло их название "парафины" – от лат. *paraffin* – малоактивный.

Члены гомологического ряда предельных углеводородов отвечают общей формуле C_nH_{2n+2} . Простейшим представителем насыщенных углеводородов является метан, структурная формула которого.

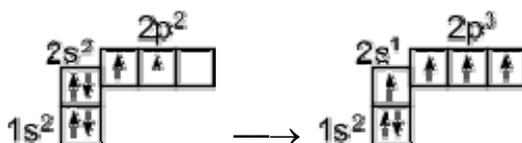


Строение молекулы метана

Приведенная структурная формула метана не отражает пространственного строения молекулы. Для рассмотрения этого строения необходимо вспомнить о формах электронных облаков и электронном строении атома углерода. Электронное строение атома углерода изображается следующим образом: $1s^2 2s^2 2p^2$ или схематически



Как видно, на внешней оболочке имеются два неспаренных электрона, следовательно углерод должен быть двухвалентен. Однако в подавляющем большинстве случаев углерод в органических соединениях четырехвалентен. Это связано с тем, что при образовании ковалентной связи атом углерода переходит в возбужденное состояние, при котором электронная пара на 2s- орбитали разобщается и один электрон занимает вакантную p- орбиталь. Схематически:



В результате имеется уже не два, а четыре неспаренных электрона. Поскольку эти четыре электрона различны (2s- и 2p- электроны), то должны бы быть различны и связи у атома углерода, однако однозначно показано, что связи в молекуле метана равнозначны. Оказывается при "смешении" четырех орбиталей возбужденного атома углерода (одной 2s- и трех 2p- орбиталей) образуются четыре равноценные sp^3 - гибридные орбитали. Они имеют форму гантели, одна из половин которой значительно больше другой. Вследствие взаимного отталкивания sp^3 - гибридные орбитали направлены в пространстве к вершинам тетраэдра и углы между ними равны $109^\circ 28'$ (наиболее выгодное расположение).

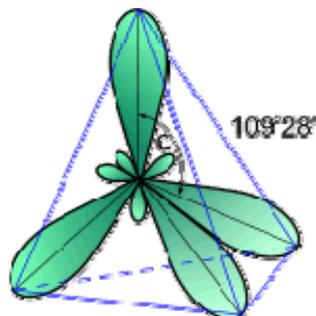


Рис.1 Модель sp^3 - гибридного состояния электронной оболочки атома углерода.

sp^3 - Гибридная характеристика для атомов углерода в насыщенных углеводородах (алканах) – в частности, в метане.

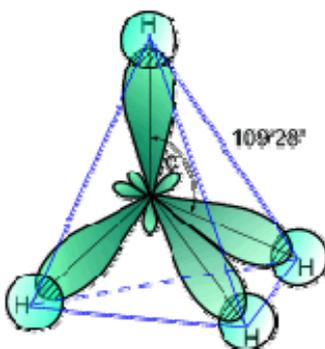


Рис.2 Схема электронного строения молекулы метана

Из рис.2 видно, что каждая sp^3 - гибридная орбиталь при перекрывании с s- орбиталью атомов водорода образует с ними четыре, так называемые, σ - связи. σ - Связь – это одинарная ковалентная связь, образованная при перекрывании орбиталей по прямой, соединяющей ядра атомов, с максимумом перекрывания на этой прямой. Атом углерода в молекуле метана расположен в центре тетраэдра, атомы водорода – в его вершинах, все валентные углы между направлениями связей равны между собой и составляют угол $109^\circ 28'$. Следует отметить, что в молекуле этана (CH_3-CH_3) одна из семи σ - связей ($C-C$) образуется в результате перекрывания двух sp^3 - гибридных орбиталей атомов углерода.

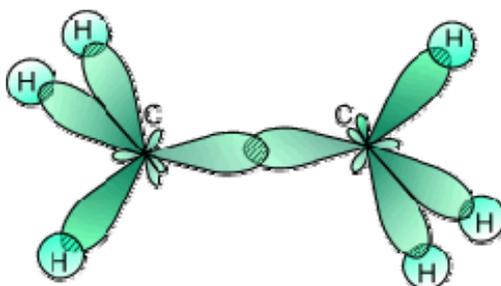
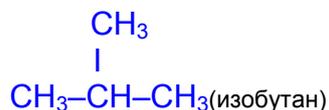


Рис. 3. Образование молекулы этана перекрыванием двух гибридных электронных облаков атомов углерода.

Изомерия

Первые три члена гомологического ряда алканов – метан, этан, пропан – не имеют изомеров. Четвертый член – бутан C_4H_{10} отличается тем, что имеет два изомера: нормальный бутан с неразветвленной углеродной цепью и изобутан с разветвленной цепью.



Вид изомерии, при которой вещества отличаются друг от друга порядком связи атомов в молекуле, называется **структурной изомерией** или **изомерией углеродного скелета**.

Число изомеров возрастает с увеличением в молекуле углеводорода числа углеродных атомов. Так, у пентана их 3, у гексана - 5, у гептана - 9, у октана - 18, у нонана - 35, а у декана $C_{10}H_{22}$ – уже 75.

Для изучения структурной изомерии необходимо посмотреть анимационный фильм "Структурная изомерия гексана" (данный материал доступен только на CD-ROM).

Углеводородные цепи молекул алканов могут вращаться вокруг простых связей, принимать различные геометрические формы и переходить друг в друга. Различные геометрические формы молекул, переходящие друг в друга путем поворота вокруг **C–C** связей, называются **конформациями** или **поворотными изомерами (конформерами)**, а данный вид изомерии – конформационной (поворотной) изомерией.

Для изучения материала по названному виду изомерии необходимо посмотреть анимационные фильмы "Конформационная изомерия этана" и "Конформационная изомерия бутана" (данный материал доступен только на CD-ROM). Обращаем внимание на то, что тексты, сопровождающие эти фильмы, в полном объеме перенесены в данный подраздел и ниже следуют.

Конформационная изомерия этана

“Поскольку атомы углерода, связанные одинарной, так называемой, σ (сигма)- связью, могут свободно вращаться друг относительно друга, "для молекулы этана возможно бесконечное число различных расположений атомов водорода в пространстве. Эти незакрепленные, постоянно меняющиеся расположения атомов в пространстве, называются *конформациями*. Конформации отличаются потенциальной энергией, т. к. атомы водорода и связи **C–H** отталкиваются друг от друга тем сильнее, чем ближе друг к другу они находятся. Из бесконечного числа конформаций этана можно выделить две предельные: обладающую максимальной энергией, когда атомы водорода при разных атомах углерода наиболее приближены друг к другу (такая конформация называется *заслоненной*), и обладающую минимальной энергией, когда атомы водорода наиболее удалены друг от друга (такая конформация называется *заторможенной*). Разность энергий предельных конформаций 12 кДж/моль. Эта величина достаточно велика, чтобы утверждать, что в данный момент времени абсолютное большинство молекул этана находятся в заторможенной конформации. Вместе с тем эта величина слишком мала, чтобы препятствовать вращению одной метильной группы относительно другой.

В более сложных органических молекулах возможна большая разность энергий конформаций и тогда вращение относительно одинарной связи может быть затруднено или отсутствовать вообще.”

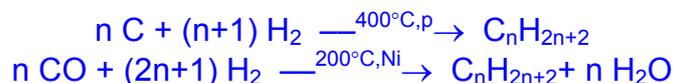
Конформационная изомерия бутана

“Молекула бутана может иметь больше разнообразных конформаций. Наибольшую разность энергий имеют конформации, возникающие при вращении относительно друг друга 2-го и 3-го атомов углерода. Метильные группы значительно сильнее отталкиваются друг от друга, чем атомы водорода, поэтому разность энергий между "заслоненной" и "заторможенной" конформациями больше, чем у этана, и достигает 20 кДж/моль. Этой разности также недостаточно для того, чтобы препятствовать вращению относительно одинарных связей. Из промежуточных конформаций выделяют "скошенную", когда метильные группы удалены друг от друга, но находятся ближе, чем в "заторможенной" конформации. Кроме перечисленных выше видов изомерии, для предельных углеводородов, начиная с гептана, характерна и **оптическая (зеркальная) изомерия** (например, для метилэтилизопропилметана).

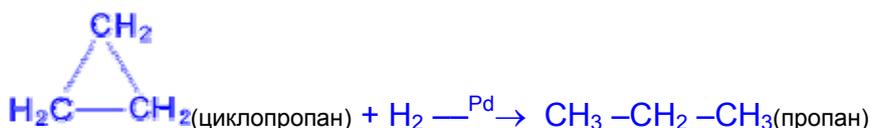
Для знакомства с данным видом изомерии рекомендуем посмотреть анимационный фильм "Механизм реакции бромирования алканов" (данный материал доступен только на CD-ROM), в котором на примере 3-бром-2,3-диметилпентана – продукта реакции бромирования – затрагивается вопрос оптической (зеркальной) изомерии. В фильме показано, что в результате реакции бромирования метилэтилизопропилметана возможно образование двух продуктов – двух пространственных изомеров, отличающихся друг от друга как несимметричный предмет от своего зеркального изображения.

Получение

- 1) Предельные углеводороды от C_1 до C_{11} выделяют фракционной перегонкой нефти, природного газа или смесей углеводородов, получаемых гидрированием угля. Реакции гидрирования угля под давлением, гидрирования окиси или двуокиси углерода в присутствии катализаторов (железо, кобальт, никель) при повышенной температуре имеет важное самостоятельное значение для получения предельных углеводородов.



- 2) Алканы получают гидрированием непредельных или циклических углеводородов в присутствии катализаторов (платины, палладия, никеля).



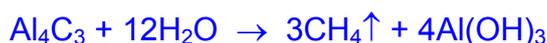
- 3) Получение алканов можно осуществить реакцией Вюрца, заключающейся в действии металлического натрия на моногалогенопроизводные углеводородов.



- 4) В лабораторной практике предельные углеводороды получают декарбосилированием карбоновых кислот при сплавлении их со щелочами. Так получают метан при нагревании ацетата натрия с гидроксидом натрия.



- 5) Метан также можно получить гидролизом карбида алюминия.



Физические свойства

В обычных условиях первые четыре члена гомологического ряда алканов – газы, C_5-C_{17} – жидкости, а начиная с C_{18} – твердые вещества. Температуры плавления и кипения алканов их плотности увеличиваются с ростом молекулярной массы. Все алканы легче воды, в ней не растворимы, однако растворимы в неполярных растворителях (например, в бензоле) и сами являются хорошими растворителями.

Физические свойства некоторых алканов представлены в таблице.

Таблица. Физические свойства некоторых алканов

Название	Формула	$t^{\circ}\text{пл.},$ $^{\circ}\text{C}$	$t^{\circ}\text{кип.},$ $^{\circ}\text{C}$	d_4^{20} *
Метан	CH_4	-182,5	-161,5	0,415 (при -164°C)
Этан	C_2H_6	-182,8	-88,6	0,561 (при -100°C)
Пропан	C_3H_8	-187,6	-42,1	0,583 (при $-44,5^{\circ}\text{C}$)
Бутан	C_4H_{10}	-138,3	-0,5	0,500 (при 0°C)
Изобутан	$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$	-159,4	-11,7	0,563
Пентан	C_5H_{12}	-129,7	36,07	0,626
Изопентан	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	-159,9	27,9	0,620
Неопентан	$\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	-16,6	9,5	0,613

* Здесь и далее в таблицах физических свойств веществ d_4^{20} – плотность. Приводится относительная плотность, т.е. отношение плотности вещества при 20°C к плотности воды при 4°C .

Химические свойства

Предельные углеводороды в обычных условиях не взаимодействуют ни с концентрированными кислотами, ни со щелочами, ни даже с таким активным реагентом как перманганат калия. Для них свойственны реакции замещения водородных атомов и расщепления. Эти реакции вследствие прочности связей $\text{C}-\text{C}$ и $\text{C}-\text{H}$ протекают или при нагревании, или на свету, или с применением катализаторов.

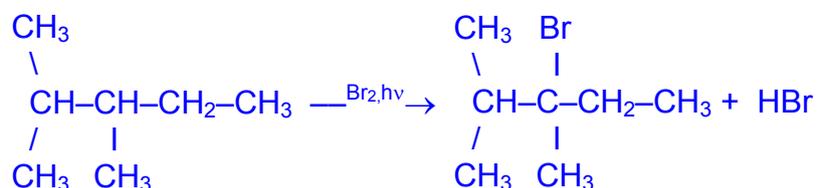
Рассмотрим некоторые примеры реакций этого типа.

- 1) Галогенирование. Это одна из характерных реакций предельных углеводородов. Наибольшее практическое значение имеют бромирование и хлорирование алканов. Для изучения этих реакций необходимо просмотреть анимационный фильм "Механизм реакции бромирования алканов" (данный материал доступен только на CD-ROM). Обращаем внимание на то, что текст, сопровождающий этот фильм, в полном объеме перенесен в данный подраздел и ниже следует.

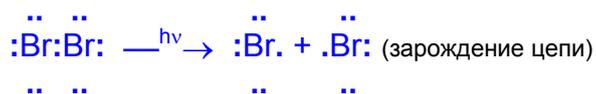
Механизм реакции бромирования алканов

Наиболее характерными реакциями предельных углеводородов являются реакции замещения водородных атомов. Они идут по цепному, свободнорадикальному механизму и протекают обычно на свету или при нагревании. Замещение атома водорода галогеном легче всего идет у менее гидрогенизированного третичного атома углерода, затем у вторичного и в последнюю очередь у первичного. Эта закономерность объясняется тем, что энергия связи атома водорода с первичным, вторичным и третичным атомами углерода неодинакова: она составляет соответственно 415, 390 и 376 кДж/моль.

Рассмотрим механизм реакции бромирования алканов на примере метилэтилизопропилметана:

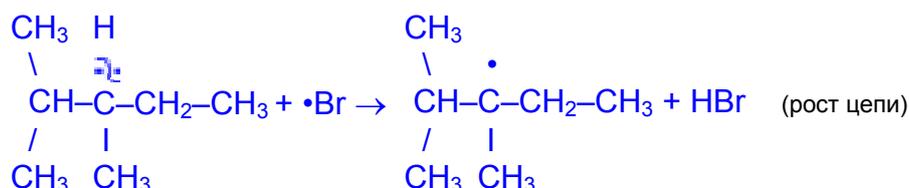


В обычных условиях молекулярный бром практически не реагирует с насыщенными углеводородами. Только в атомарном состоянии он способен вырывать атом водорода из молекулы алкана. Поэтому предварительно необходим разрыв молекулы брома до свободных атомов, которые зарождают цепную реакцию. Такой разрыв осуществляется под действием света, то есть при поглощении световой энергии молекула брома распадается на атомы брома с одним неспаренным электроном.



Такой тип распада ковалентной связи называется гомолитическим расщеплением (с греческого *ημοσ* – равный).

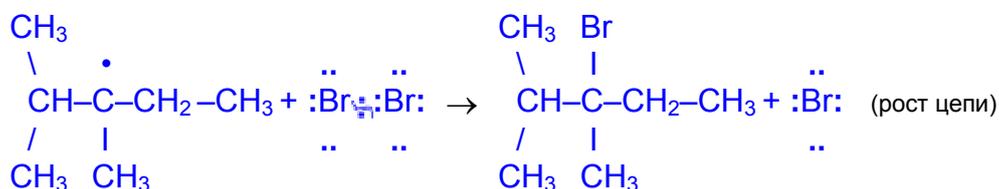
Образующиеся атомы брома с неспаренным электроном очень активны. При их атаке молекулы алкана происходит отрыв атома водорода от алкана и образование соответствующего радикала.



Частицы, имеющие неспаренные электроны и обладающие в связи с этим неиспользованными валентностями, называются радикалами.

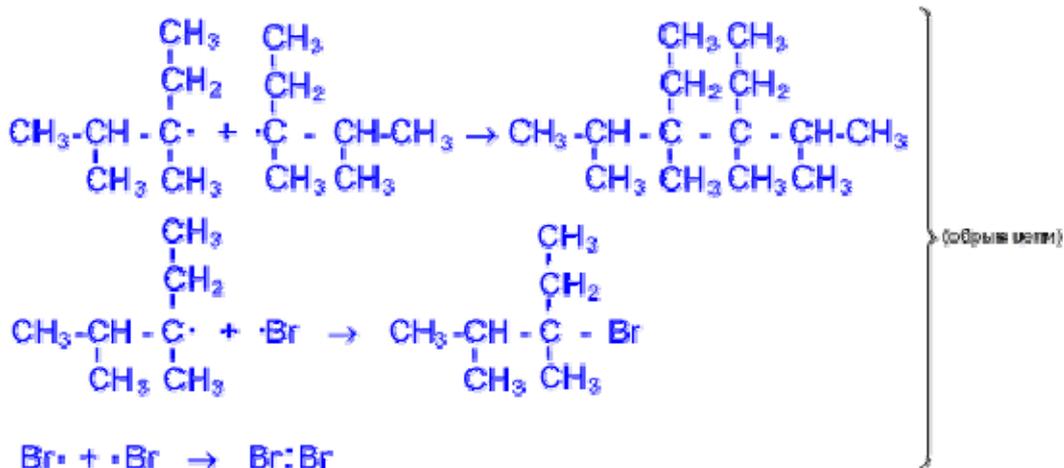
При образовании радикала атом углерода с неспаренным электроном меняет гибридное состояние своей электронной оболочки: от sp^3 в исходном алкане до sp^2 в радикале. Из определения sp^2 -гибридизации следует, что оси трех sp^2 -гибридных орбиталей лежат в одной плоскости, перпендикулярно к которой расположена ось четвертой атомной p -орбитали, не затронутой гибридной. Именно на этой негибридизованной p -орбитали находится в радикале неспаренный электрон.

Образующийся в результате первой стадии роста цепи радикал атакует далее исходной молекулой галогена.



С учетом плоского строения алкила молекула брома атакует его равновероятно с обеих сторон плоскости – сверху и снизу. При этом радикал, вызывая в молекуле брома гомолитическое расщепление, образует конечный продукт и новый атом брома с неспаренным электроном, приводящий к дальнейшим превращениям исходных реагентов. Учитывая, что третий углеродный атом в цепи является асимметрическим, то в зависимости от направления атаки молекулы брома на радикал (сверху или снизу) возможно образование двух соединений, являющихся зеркальными изомерами. Наложение друг на друга моделей этих образующихся молекул не приводит к их совмещению. Если же поменять два любых шарика - связи, то совмещение очевидно.

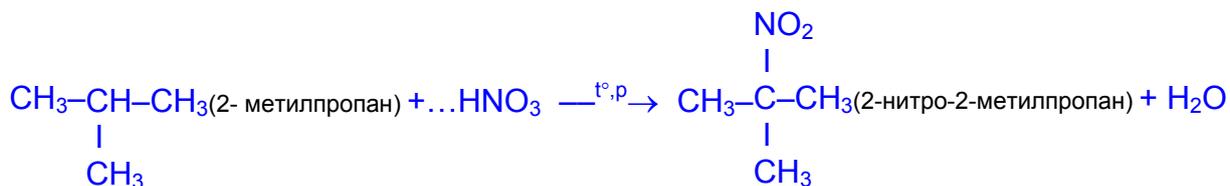
Обрыв цепи в данной реакции может происходить в результате следующих взаимодействий:



Подобно рассмотренной реакции бромирования осуществляется и хлорирование алканов.”

Для изучения реакции хлорирования алканов смотри анимационный фильм "Механизм реакции хлорирования алканов" (данный материал доступен только на CD-ROM).

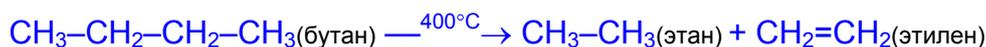
- 2) Нитрование. Несмотря на то, что в обычных условиях алканы не взаимодействуют с концентрированной азотной кислотой, при нагревании их до 140°C с разбавленной (10%-ной) азотной кислотой под давлением осуществляется реакция нитрования – замещение атома водорода нитрогруппой (реакция М.И.Коновалова). В подобную реакцию жидкофазного нитрования вступают все алканы, однако скорость реакции и выходы нитросоединений низкие. Наилучшие результаты наблюдаются с алканами, содержащими третичные углеродные атомы.



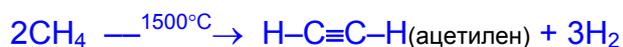
Реакция нитрования парафинов – радикальный процесс. Обычные правила замещения, рассмотренные выше, действуют и здесь.

Отметим, что в промышленности получило распространение парофазное нитрование - нитрование парами азотной кислоты при 250-500°C.

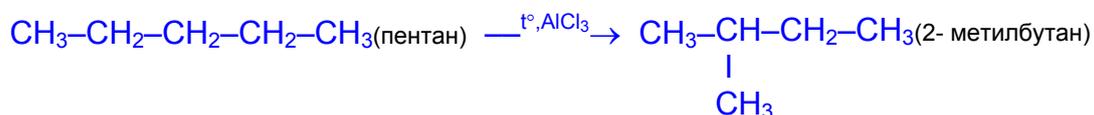
- 3) Крекинг. При высокой температуре в присутствии катализаторов предельные углеводороды подвергаются расщеплению, которое называется крекингом. При крекинге происходит гомолитический разрыв углерод-углеродных связей с образованием насыщенных и ненасыщенных углеводородов с более короткими цепями.



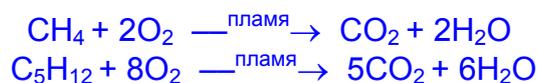
Повышение температуры процесса ведет к более глубоким распадам углеводородов и, в частности, к дегидрированию, т.е. к отщеплению водорода. Так, метан при 1500°C приводит к ацетилену.



- 4) Изомеризация. Под влиянием катализаторов при нагревании углеводороды нормального строения подвергаются изомеризации - перестройке углеродного скелета с образованием алканов разветвленного строения.



5) Окисление. В обычных условиях алканы устойчивы к действию кислорода и окислителей. При поджигании на воздухе алканы горят, превращаясь в двуокись углерода и воду и выделяя большое количество тепла.



Алканы – ценное высококалорийное топливо. Сжигание алканов дает тепло, свет, а также приводит в движение многие машины.

Применение

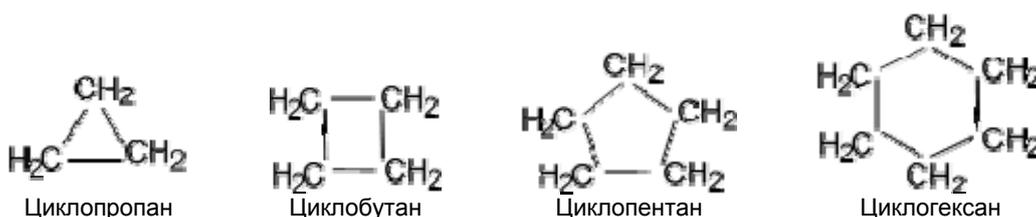
Первый в ряду алканов – метан – является основным компонентом природных и попутных газов и широко используется в качестве промышленного и бытового газа. Перерабатывается в промышленности в ацетилен, газовую сажу, фторо- и хлоропроизводные.

Низшие члены гомологического ряда используются для получения соответствующих непредельных соединений реакцией дегидрирования. Смесь пропана и бутана используется в качестве бытового топлива. Средние члены гомологического ряда применяются как растворители и моторные топлива. Высшие алканы используются для производства высших жирных кислот, синтетических жиров, смазочных масел и т.д.

УГЛЕВОДОРОДЫ

ЦИКЛОАЛКАНЫ (ЦИКЛОПАРАФИНЫ)

В отличие от предельных углеводородов, характеризующихся наличием открытых углеродных цепей, существуют углеводороды с замкнутыми цепями (циклами). По своим свойствам они напоминают обычные предельные углеводороды алканы (парафины), отсюда и произошло их название – циклоалканы (циклопарафины). Общая формула гомологического ряда циклоалканов C_nH_{2n} , то есть циклоалканы изомерны этиленовым углеводородам. Представителями этого ряда соединений являются циклопропан, циклобутан, циклопентан, циклогексан.

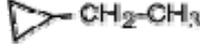
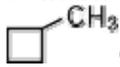
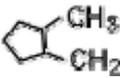
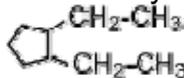
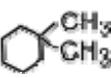
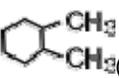


Очень часто в органической химии структурные формулы перечисленных циклоалканов изображают без

символов C и H простыми геометрическими фигурами \triangle , \square , pentagon , hexagon .

Изомерия

Для циклопарафинов, начиная с C_4H_8 , характерны некоторые виды структурной изомерии, связанные:

- a) с числом углеродных атомов в кольце – например,  (этилциклопропан),
 (метилциклобутан);
- b) с числом углеродных атомов в заместителях –  (1-метил-2-пропилциклопентан),
 (1,2-диэтилциклопентан)
- c) с положением заместителя в кольце –  (1,1-диметилциклогексан),  (1,2-диметилциклогексан)

Для циклоалканов характерна также межклассовая изомерия с алкенами. При наличии двух заместителей в кольце у разных углеродных атомов возможна геометрическая цис-транс-изомерия, начиная с C_5H_{10} , и оптическая изомерия. Оптическая изомерия проявляется в том случае, если молекула не имеет плоскости симметрии.

Для изучения названных видов изомерии необходимо посмотреть анимационный фильм "Цис-транс-изомерия в циклических соединениях" (данный материал доступен только на CD-ROM). Текст, сопровождающий этот фильм, в полном объеме перенесен в данный подраздел и ниже следует.

Цис-транс-изомерия в циклических соединениях

“При наличии двух заместителей в циклических соединениях также возможна цис-транс-изомерия. Метильные группы в приведенных примерах могут располагаться по одну сторону плоскости кольца (такой изомер называется цис-изомером) и по разные стороны (такой изомер называется транс-изомером).

Естественно, что при наложении друг на друга моделей цис- и транс- изомеров они не совмещаются. Взаимные изомеризации требуют разрыва цикла с последующим его замыканием или разрыва связи заместителя с углеродным атомом цикла и образованием новой связи с другой стороны цикла.

Следует отметить, что в циклических соединениях возможно возникновение не только цис-транс-, но и зеркальной изомерии. При наложении модели молекулы цис-изомера с одинаковыми заместителями и ее зеркального отражения они совмещаются, в то время как такое невозможно для цис-изомера с различными заместителями. Для транс-изомеров совмещение модели молекулы и ее зеркального отражения невозможно как при одинаковых, так и различающихся заместителях.”

Кроме того, в ряду циклоалканов существенное значение имеет поворотная изомерия. Для изучения этого вида изомерии в применении к циклическим соединениям необходимо посмотреть анимационные фильмы "Циклобутан, циклопентан и их конформации" и "Циклогексан и его конформации" (данный материал доступен только на CD-ROM). Тексты, сопровождающие эти фильмы, в полном объеме перенесены в данный подраздел и ниже следуют.

Циклобутан, циклопентан и их конформации

“Циклические соединения – это такие органические соединения, в которых углеродные атомы составляют замкнутые цепи, т.е. циклы. Простейшими представителями таких соединений являются циклопарафины или циклоалканы.

Прочность связей в циклических соединениях зависит от числа атомов, участвующих в образовании цикла. Она определяется степенью его напряженности, обусловленной изменением валентных углов атомов цикла и отклонением этих атомов от нормального направления (см. “теорию напряжения” Байера, разработанную им в 1885 году).

Для циклопропана межъядерные углы составляют 60° , как в равностороннем треугольнике, для циклобутана – 90° , как в квадрате, а в циклопентане – 108° , как в правильном пятиугольнике. Нормальный валентный угол для атома углерода – $109,5^\circ$. Поэтому при расположении в названных соединениях всех атомов углерода в одной плоскости уменьшение валентных углов составляет в циклопропане – $49,5^\circ$, в циклобутане – $19,5^\circ$, в циклопентане – $1,5^\circ$.

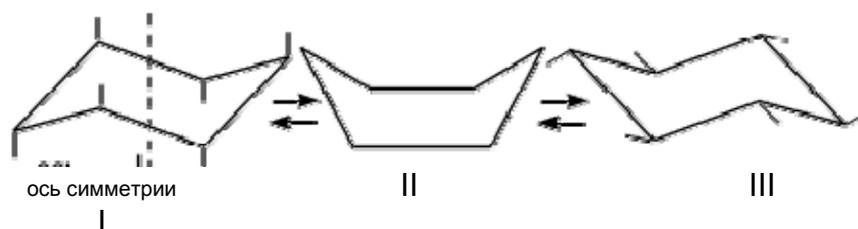
Чем больше отклонение валентного угла от нормального, тем более напряжены и, следовательно, непрочны циклы. Однако в отличие от циклопропана циклобутан и циклопентан имеют неплоские циклы. Один из атомов углерода непрерывно выходит из плоскости. Циклобутан существует в виде неплоских “сложенных” конформаций. Циклопентан характеризуется конформацией “конверт”. Таким образом, обсуждаемые циклы находятся в колебательном движении, приводящем к уменьшению “заслоненности” атомов водорода у соседних углеродных атомов и снижению напряжения.”

Циклогексан и его конформации

“Для циклогексана, как правильного шестиугольника, межъядерные углы составляют 120° .

Если бы молекула циклогексана имела плоское строение, то отклонение от нормального валентного угла атома углерода составляло: $109,5^\circ - 120^\circ = 10,5^\circ$.

Однако циклогексан и большие циклы имеют неплоское строение. В рассматриваемой молекуле циклогексана сохраняются обычные валентные углы при условии его существования в двух конформациях “кресла” и “ванны”. Конформация “кресла” менее напряжена, поэтому циклогексан существует преимущественно в виде конформеров I и III, причем цикл претерпевает непрерывную инверсию (*inversio* – с латинского переворачивание, перестановка) с промежуточным образованием конформера II:

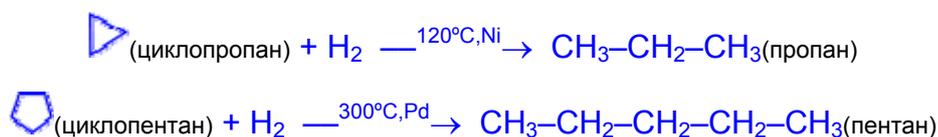


Двенадцать связей С–Н, которые имеются у циклогексана в конформации “кресла”, делятся на два типа. Шесть связей направлены радиально от кольца к периферии молекулы и называются экваториальными связями (е- связи), остальные шесть связей направлены параллельно друг другу и оси симметрии и называются аксиальными (а- связи). Три аксиальные связи направлены в одну сторону от плоскости цикла, а три – в другую (имеется чередование: вверх-вниз).”

Получение

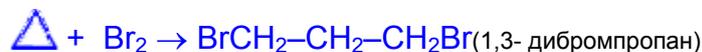
Одними из наиболее часто применяющихся способов получения циклоалканов являются следующие:

1) циклизация дигалогенопроизводных углеводородов:



Как видно, пятичленный цикл разрывается только при высоких температурах.

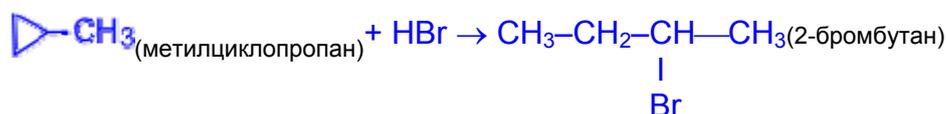
- 2) **Галогенирование.** Трехчленный цикл при галогенировании разрывается, присоединя атомы галогена



Циклопарафины с пяти- и шестичленными циклами вступают при галогенировании в обычные для парафинов реакции замещения.



- 3) **Гидрогалогенирование.** Циклопропан и его гомологи взаимодействуют с галогеноводородами с разрывом цикла.



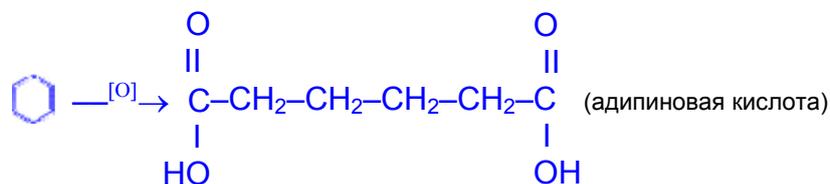
Реакция осуществляется в соответствии с правилом Марковникова (см. "Непредельные углеводороды").

Другие циклопарафины с галогеноводородами не реагируют.

- 4) **Дегидрирование.** Соединения с шестичленными циклами при нагревании с катализаторами дегидрируются с образованием ароматических углеводородов.



- 5) **Окисление.** Несмотря на устойчивость циклопарафинов к окислителям в обычных условиях, при нагревании сильные окислители превращают их в двухосновные карбоновые кислоты с тем же числом углеродных атомов.



Применение

Наибольшее практическое значение имеют циклогексан, этилциклогексан. Циклогексан используется для получения циклогексанола, циклогексанона, адипиновой кислоты, капролактама, а также в качестве растворителя. Циклопропан используется в медицинской практике в качестве ингаляционного анестезирующего средства.

АЛКЕНЫ

Алкенами или олефинами, или этиленовыми углеводородами называются углеводороды, содержащие в молекуле одну двойную связь и имеющие общую формулу C_nH_{2n} .

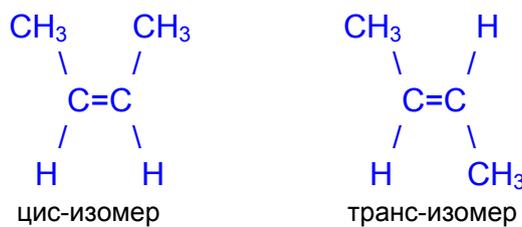
Изомерия

Помимо изомерии, связанной со строением углеродной цепи, в ряду олефинов наблюдается изомерия положения двойной связи. Кроме того, у олефинов имеет место пространственная (геометрическая) или цис-транс-изомерия.

Для изучения материала по названному виду изомерии необходимо просмотреть анимационный фильм “Цис-транс-изомерия в ряду алкенов”. Обращаем внимание на то, что текст, сопровождающий этот фильм, в полном объеме перенесен в данный подраздел и ниже следует.

Цис-транс-изомерия в ряду алкенов

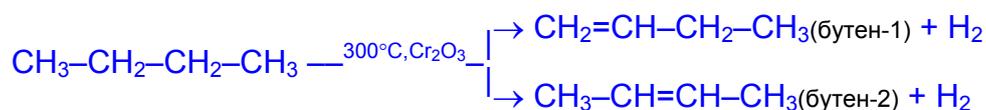
“Наряду с изомерией, связанной со строением углеродного скелета и положением двойной связи, в ряду алкенов имеет место геометрическая или цис-транс-изомерия. Ее существование обусловлено отсутствием свободного вращения атомов, связанных двойной связью.



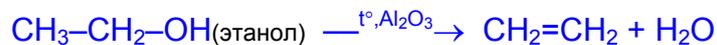
Метильные группы в приведенных примерах могут располагаться как по одну сторону двойной связи (такой изомер называется цис-изомером), так и по разные стороны (такой изомер называется транс-изомером). Названия упомянутых изомеров происходят от латинского *cis* - на этой стороне и *trans*- через, на другой стороне. Превращение изомеров друг в друга невозможно без разрыва двойной связи”.

Получение

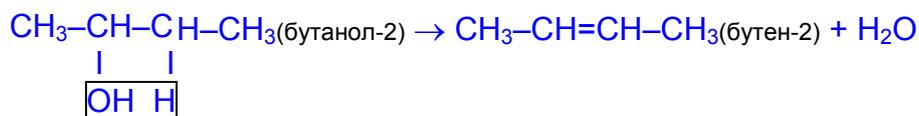
- 1) Основным промышленным источником получения первых четырех членов ряда алкенов (этилена, пропилена, бутиленов и пентиленов) являются газы крекинга и пиролиза нефтепродуктов, а также газы коксования угля (этилен, пропилен). Газы крекинга и пиролиза нефтепродуктов содержат от 15 до 30% олефинов. Так, крекинг бутана при 600°C приводит к смеси водорода, метана, этана и олефинов – этилена, пропилена, псевдобутилена (бутена -2) с соотношением олефинов $\approx 3,5 : 5 : 1,5$ соответственно.
- 2) Все более значительные количества алкенов получают дегидрогенизацией алканов при повышенной температуре с катализатором.



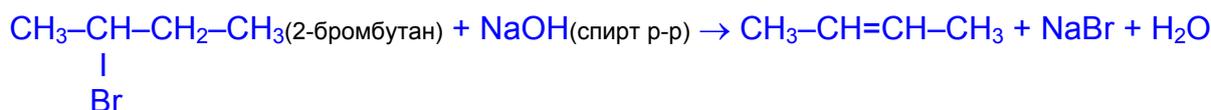
- 3) В лабораторной практике наиболее распространенным способом получения алкенов является дегидратация (отщепление воды) спиртов при нагревании с водоотнимающими средствами (концентрированная серная или фосфорная кислоты) или при пропускании паров спирта над катализатором (окись алюминия).



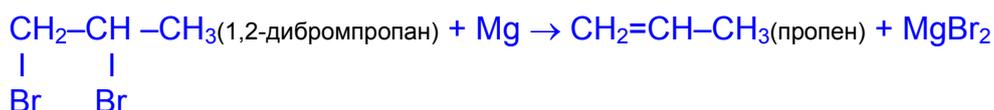
Порядок дегидратации вторичных и третичных спиртов определяется правилом А.М.Зайцева: при образовании воды атом водорода отщепляется от наименее гидрогенизированного соседнего атома углерода, т.е. с наименьшим количеством водородных атомов.



- 4) Часто алкены получают реакцией дегидрогалогенирования (отщепление галогеноводорода) из галогенопроизводных при действии спиртового раствора щелочи. Направление данной реакции также соответствует правилу Зайцева.



- 5) Реакция дегалогенирования (отщепление двух атомов галогена от соседних атомов углерода) при нагревании дигалогенидов с активными металлами также приводит к алкенам.



Физические свойства

По физическим свойствам этиленовые углеводороды близки к алканам. При нормальных условиях углеводороды $\text{C}_2\text{-C}_4$ – газы, $\text{C}_5\text{-C}_{17}$ – жидкости, высшие представители – твердые вещества. Температура их плавления и кипения, а также плотность увеличиваются с ростом молекулярной массы. Все олефины легче воды, плохо растворимы в ней, однако растворимы в органических растворителях. Физические свойства некоторых алкенов представлены в таблице.

Таблица. Физические свойства некоторых алкенов.

Название	Формула	t°пл., °C	t°кип., °C	d ₄ ²⁰
Этилен	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	-169,2	-103,8	0,570 (при -103,8°C)
Пропилен	$\text{CH}_2=\text{CH-CH}_3$	-187,6	-47,7	0,610 (при -47,7°C)
Бутен-1	$\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-CH}_3$	-185,3	-6,3	0,630 (при -10°C)
цис-Бутен-2	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{C}=\text{C} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	-138,9	3,5	0,644 (при -10°C)
транс-Бутен-2	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{C}=\text{C} \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{H} \end{array}$	-105,9	0,9	0,660 (при -10°C)
Изобутилен	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C-CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-140,8	-6,9	0,631 (при -10°C)

Пентен-1	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	-165,2	30,1	0,641 (при -25°C)
цис-Пентен-2	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{C}_2\text{H}_5 \\ \quad \\ \text{C}=\text{C} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	-151,4	37,0	0,656
транс-Пентен-2	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{C}=\text{C} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	-140,2	36,4	0,649

Химические свойства

Углеродные атомы в молекуле этилена находятся в состоянии sp^2 -гибридизации, т.е. в гибридации участвуют одна s - и две p -орбитали.



Схематическое изображение строения молекулы этилена

В результате каждый атом углерода обладает тремя гибридными sp^2 -орбиталями, оси которых находятся в одной плоскости под углом 120° друг к другу, и одной негибридной гантелеобразной p -орбиталью, ось которой расположена под прямым углом к плоскости осей трех sp^2 -орбиталей. Одна из трех гибридных орбиталей атома углерода перекрывается с подобной орбиталью другого атома углерода, образуя σ -связь. Каждая оставшаяся гибридная орбиталь атомов углерода перекрывается с s -орбиталью атомов водорода, приводя к образованию в той же плоскости четырех σ -связей $\text{C}-\text{H}$. Две негибридные p -орбитали атомов углерода взаимно перекрываются и образуют π -связь, максимальная плотность которой расположена перпендикулярно плоскости σ -связей. Следовательно, двойная связь алкенов представляет собой сочетание σ - и π -связей.

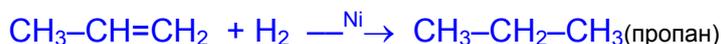
π -Связь менее прочна, чем σ -связь, так как p -орбитали с параллельными осями перекрываются значительно меньше, чем при образовании теми же p -орбиталями и s -орбиталями σ -связи (перекрывание осуществляется по оси орбиталей). В связи с этим, π -связь легко разрывается и переходит в две новые σ -связи посредством присоединения по месту двойной связи двух атомов или групп атомов реагирующих веществ. Иными словами, для алкенов наиболее типичными являются реакции присоединения. В реакциях присоединения двойная связь выступает как донор электронов, поэтому для алкенов характерны реакции электрофильного присоединения.

- 1) **Галогенирование.** Алкены при обычных условиях присоединяют галогены, приводя к дигалогенопроизводным алканов, содержащим атомы галогена у соседних углеродных атомов.



Приведенная реакция - обесцвечивание алкеном бромной воды является качественной реакцией на двойную связь.

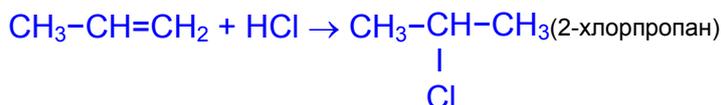
- 2) **Гидрирование.** Алкены легко присоединяют водород в присутствии катализаторов (Pt , Pd , Ni), образуя предельные углеводороды.



- 3) **Гидрогалогенирование.** Этилен и его гомологи присоединяют галогеноводороды, приводя к галогенопроизводным углеводородов.



Присоединение галогеноводородов к пропилену и другим алкенам происходит в соответствии с правилом В.В.Марковникова (водород присоединяется к наиболее гидрогенизированному атому углерода при двойной связи).



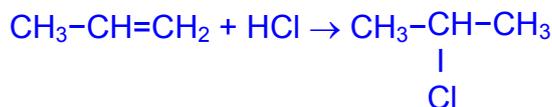
Для более полного изучения материала по присоединению галогеноводородов к алкенам (реакция гидрогалогенирования) необходимо посмотреть анимационный фильм "Электрофильное присоединение к алкенам" (доступен только на CD-ROM). Обращаем внимание на то, что текст, сопровождающий этот фильм, в полном объеме перенесен в данный подраздел и ниже следует.

Электрофильное присоединение к алкенам

"Двойная связь алкенов легко поляризуется под влиянием заместителей. Рассмотрим влияние метильной группы и атома фтора как заместителей на распределение электронной плотности при двойной связи.

В молекуле этилена распределение электронной плотности равномерно вследствие симметричности молекулы. Электроно-донорные заместители (например, метильная группа) смещают электронную плотность двойной связи в сторону незамещенного атома углерода, в результате чего на атомах углерода возникают частичные заряды $-\delta^+$ и δ^- . При наличии электроно-акцепторного заместителя (например, атома фтора) смещение электронной плотности осуществляется в сторону атома углерода, связанного с галогеном.

Реакция присоединения хлористого водорода к несимметричным алкенам идет по правилу Марковникова, а именно: атом водорода присоединяется к наиболее гидрогенизированному атому углерода при двойной связи, то есть к атому углерода с наибольшим числом водородных атомов.



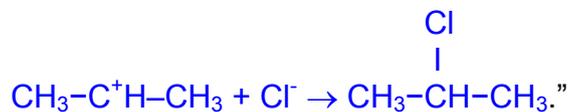
Рассмотрим механизм приведенной реакции. На начальной стадии осуществляется диссоциация хлористого водорода на протон (электрофил) и хлорид-анион (нуклеофил).



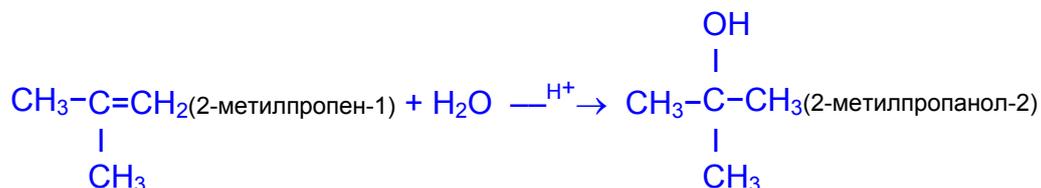
Образующийся протон атакует двойную связь исходного алкена, приводя к вторичному карбониевому катиону.



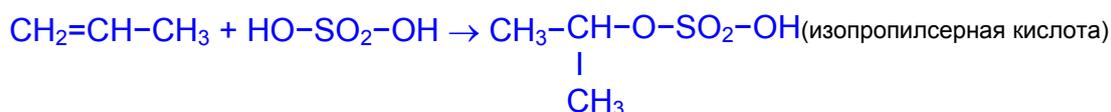
На конечной стадии механизма хлорид-анион присоединяется к карбониевому катиону и образуется конечный продукт – хлористый изопропил.



- 4) **Гидратация.** В присутствии минеральных кислот олефины присоединяют воду, образуя спирты.



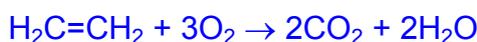
- 5) **Сульфатация (О-сульфирование).** Взаимодействие алкенов с серной кислотой приводит к кислым эфирам серной кислоты.



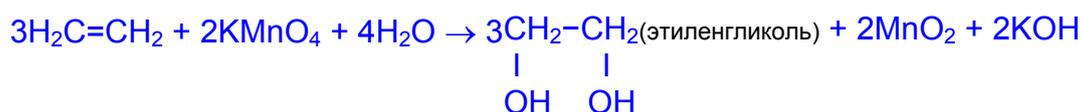
Как видно, направление реакций гидратации и сульфирования также определяется правилом Марковникова.

- 6) **Окисление.** Алкены легко окисляются. В зависимости от условий проведения реакции образуются различные продукты.

- а) При сжигании на воздухе олефины дают углекислый газ и воду.

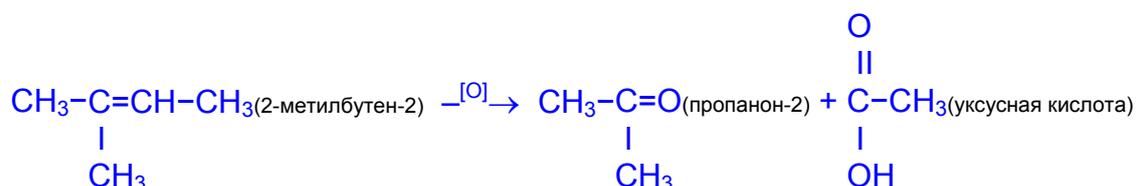
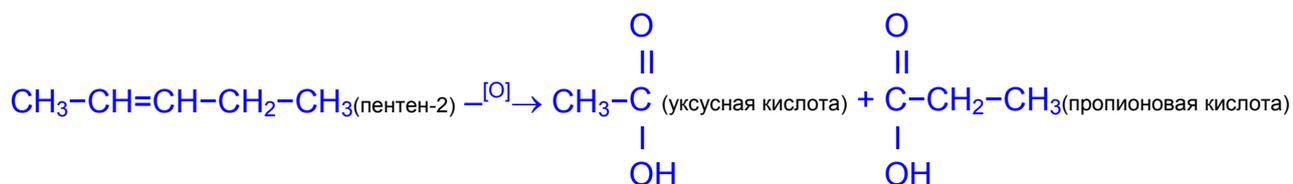


- б) При окислении алкенов разбавленным раствором перманганата калия образуются двухатомные спирты – гликоли (реакция Е.Е.Вагнера). Реакция протекает на холоде.



В результате реакции наблюдается обесцвечивание раствора перманганата калия. Реакция Вагнера служит качественной пробой на двойную связь.

- с) При жестком окислении алкенов кипящим раствором перманганата калия в кислой среде происходит полный разрыв двойной связи и образование кислот или кетонов.



По образовавшимся продуктам (кислотам и кетонам) можно сделать заключение о строении и составе радикалов, связанных с этиленовой группировкой в исходном соединении. До широкого внедрения спектральных методов идентификации органических соединений данная реакция широко использовалась для определения строения неизвестных алкенов.

7) Полимеризация.

Для изучения реакции полимеризации необходимо просмотреть анимационные фильмы

"Реакция полимеризации",

"Радикальная полимеризация",

"Ионная полимеризация (катионная)",

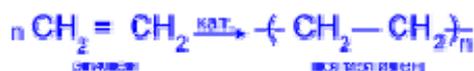
"Ионная полимеризация (анионная)".

(Данный материал доступен только на CD-ROM)

Тексты, сопровождающие перечисленные фильмы, в полном объеме перенесены в данный подраздел и ниже следуют.

Реакция полимеризации

“Одной из наиболее важных в практическом отношении реакций непредельных соединений (или олефинов) является полимеризация. Реакцией полимеризации называется процесс образования высокомолекулярного соединения (полимера) путем соединения друг с другом молекул исходного низкомолекулярного соединения (мономера). При полимеризации двойные связи в молекулах исходного непредельного соединения "раскрываются", и за счет образующихся свободных валентностей эти молекулы соединяются друг с другом. Полимеризация олефинов вызывается нагреванием, давлением, облучением, действием свободных радикалов или катализаторов. В упрощенном виде такую реакцию на примере этилена можно представить следующим образом:



В зависимости от механизма реакции полимеризация бывает двух видов:

- 1) радикальная, или инициированная и
- 2) ионная, или каталитическая.”

Радикальная полимеризация

“Радикальная полимеризация вызывается (инициируется) веществами, способными в условиях проведения реакции распадаться на свободные радикалы - например, пероксидами, а также действием тепла и света.

Рассмотрим механизм радикальной полимеризации.



На начальной стадии радикал-инициатор атакует молекулу этилена, вызывая при этом гомолитическое расщепление двойной связи, присоединяется к одному из атомов углерода и образует новый радикал. Образующийся радикал атакует далее следующую молекулу этилена и по указанному пути приводит к новому радикалу, вызывающему дальнейшие аналогичные превращения исходного соединения.

Как видно, растущая частица полимера вплоть до момента стабилизации представляет собой свободный радикал. Радикал-инициатор входит в состав молекулы полимера, образуя его конечную группу.

Элементарная ячейка полиэтилена представляется следующим образом:



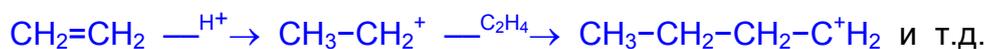
Обрыв цепи происходит либо при столкновении с молекулой регулятора роста цепи (им может быть специально добавленное вещество, легко отдающее атом водорода или галогена), либо путем взаимного насыщения свободных валентностей двух растущих полимерных цепей с образованием одной полимерной молекулы.”

Ионная или каталитическая полимеризация

”Ионная полимеризация происходит благодаря образованию из молекул мономера реакционноспособных ионов. Именно от названия растущей частицы полимера в процессе реакции происходят названия полимеризации - *катионная* и *анионная*.

Ионная полимеризация (катионная)

Катализаторами катионной полимеризации являются кислоты, хлориды алюминия, бора и т.д. Катализатор обычно регенерируется и не входит в состав полимера. Механизм катионной полимеризации этилена в присутствии кислоты как катализатора можно представить следующим образом.



Протон атакует молекулу этилена, вызывая разрыв двойной связи, присоединяется к одному из атомов углерода и образует карбониевый катион или карбокатион.

Представленный тип распада ковалентной связи называется гетеролитическим расщеплением (с греческого heteros - иной, разный).

Образующийся карбокатион атакует далее следующую молекулу этилена и аналогичным образом приводит к новому карбокатиону, вызывающему дальнейшие превращения исходного соединения.

Как видно, растущей частицей полимера является карбокатион.

Элементарная ячейка полиэтилена представляется следующим образом:

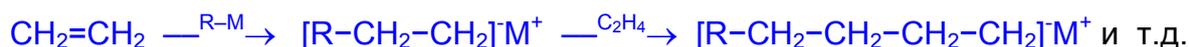


Обрыв цепи может произойти вследствие захвата растущим катионом соответствующего аниона или с потерей протона и образованием конечной двойной связи.

Ионная полимеризация (анионная)

Катализаторами анионной полимеризации являются некоторые металлоорганические соединения, амиды щелочных металлов и т.д.

Механизм анионной полимеризации этилена под влиянием металлалкилов представляется следующим образом.



Металлалкил атакует молекулу этилена и под ее воздействием осуществляется диссоциация металлалкила на катион металла и алкил-анион. Образующийся алкил-анион, вызывая гетеролитическое расщепление π - связи в молекуле этилена, присоединяется к одному из атомов углерода и дает новый карбониевый анион или карбанион, стабилизирующийся катионом металла. Образующийся карбанион атакует следующую молекулу этилена и по указанному пути приводит к новому карбаниону, вызывающему дальнейшие аналогичные превращения исходного соединения в полимерный продукт с заданной степенью полимеризации, т.е. с заданным числом мономерных звеньев.

Растущая частица полимера, как видно, представляет собой карбанион.

Элементарная ячейка полиэтилена представляется следующим образом: $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$.

Применение

Алкены широко используются в промышленности в качестве исходных веществ для получения растворителей (спирты, дихлорэтан, эфиры гликолей и пр.), полимеров (полиэтилен, поливинилхлорид, полиизобутилен и др.), а также многих других важнейших продуктов.

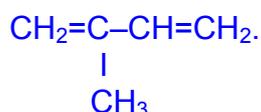
УГЛЕВОДОРОДЫ

ДИЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (АЛКАДИЕНЫ)

Диеновые углеводороды или алкадиены – это непредельные углеводороды, содержащие две двойные углерод - углеродные связи. Общая формула алкадиенов $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$.

В зависимости от взаимного расположения двойных связей диены подразделяются на три типа:

- 1) углеводороды с *кумулярованными* двойными связями, т.е. примыкающими к одному атому углерода. **Например**, пропадиен или аллен $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$;
- 2) углеводороды с *изолированными* двойными связями, т.е. разделенными двумя и более простыми связями. **Например**, пентадиен -1,4 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$;
- 3) углеводороды с *сопряженными* двойными связями, т.е. разделенными одной простой связью. **Например**, бутадиен -1,3 или дивинил $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$, 2-метилбутадиен -1,3 или изопрен

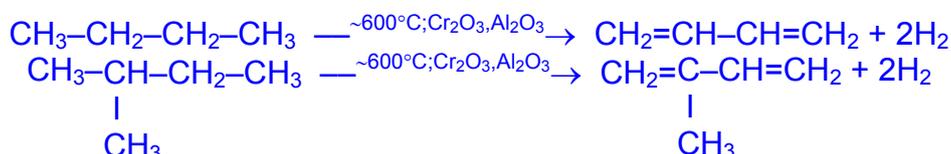


Наибольший интерес представляют углеводороды с сопряженными двойными связями.

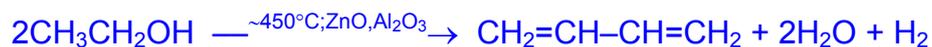
Получение

Углеводороды с сопряженными двойными связями получают:

- 1) дегидрированием алканов, содержащихся в природном газе и газах нефтепереработки, при пропускании их над нагретым катализатором



2) дегидрированием и дегидратацией этилового спирта при пропускании паров спирта над нагретыми катализаторами (метод акад. С.В.Лебедева)



Физические свойства

Бутадиен -1,3 – легко сжижающийся газ с неприятным запахом, $t^\circ\text{пл.} = -108,9^\circ\text{C}$, $t^\circ\text{кип.} = -4,5^\circ\text{C}$; растворяется в эфире, бензоле, не растворяется в воде.

2- Метилбутадиен -1,3 – летучая жидкость, $t^\circ\text{пл.} = -146^\circ\text{C}$, $t^\circ\text{кип.} = 34,1^\circ\text{C}$; растворяется в большинстве углеводородных растворителях, эфире, спирте, не растворяется в воде.

Химические свойства

Атомы углерода в молекуле бутадиена-1,3 находятся в sp^2 - гибридном состоянии, что означает расположение этих атомов в одной плоскости и наличие у каждого из них одной р-орбитали, занятой одним электроном и расположенной перпендикулярно к упомянутой плоскости.



Схематическое изображение строения молекул дидивинила (а) и вид модели сверху (b).
Перекрытие электронных облаков между C_1-C_2 и C_3-C_4 больше, чем между C_2-C_3 .

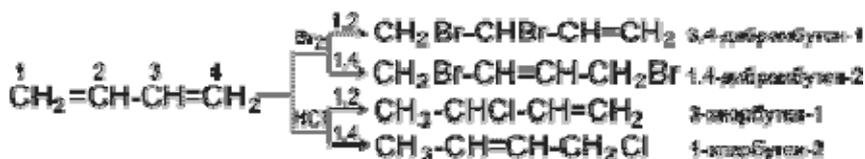
р- Орбитали всех атомов углерода перекрываются друг с другом, т.е. не только между первым и вторым, третьим и четвертым атомами, но и также между вторым и третьим. Отсюда видно, что связь между вторым и третьим атомами углерода не является простой σ -связью, а обладает некоторой плотностью π - электронов, т.е. слабым характером двойной связи. Это означает, что σ - электроны не принадлежат строго определенным парам атомов углерода. В молекуле отсутствуют в классическом понимании одинарные и двойные связи, а наблюдается делокализация π - электронов, т.е. равномерное распределение π - электронной плотности по всей молекуле с образованием единого π - электронного облака.

Взаимодействие двух или нескольких соседних π - связей с образованием единого π - электронного облака, в результате чего происходит передача взаимовлияния атомов в этой системе, называется *эффектом сопряжения*.

Таким образом, молекула бутадиена -1,3 характеризуется системой сопряженных двойных связей.

Такая особенность в строении диеновых углеводородов делает их способными присоединять различные реагенты не только к соседним углеродным атомам (1,2- присоединение), но и к двум концам сопряженной системы (1,4- присоединение) с образованием двойной связи между вторым и третьим углеродными атомами. Отметим, что очень часто продукт 1,4- присоединения является основным.

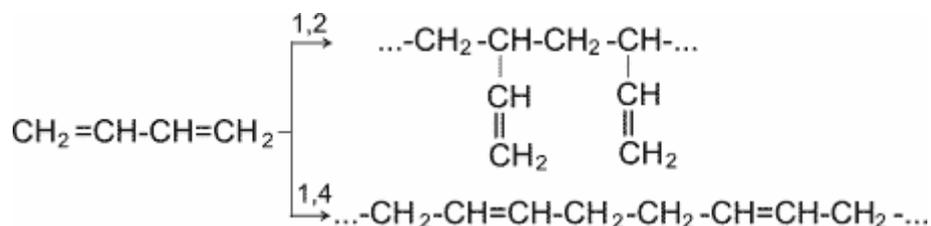
Рассмотрим реакции галогенирования и гидрогалогенирования сопряженных диенов.



Как видно, реакции бромирования и гидрохлорирования приводят к продуктам 1,2- и 1,4-присоединения, причем количество последних зависит, в частности, от природы реагента и условий проведения реакции.

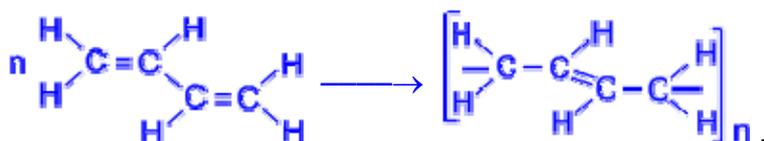
Важной особенностью сопряженных диеновых углеводородов является, кроме того, их способность вступать в реакцию полимеризации. Полимеризация, как и у олефинов, осуществляется под влиянием катализаторов или инициаторов.

Она может протекать по схемам 1,2- и 1,4-присоединения.



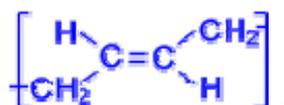
Полимеризация диеновых соединений

В упрощенном виде реакцию полимеризации бутадиена -1,3 по схеме 1,4 присоединения можно представить следующим образом:

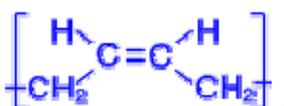


В полимеризации участвуют обе двойные связи диена. В процессе реакции они разрываются, пары электронов, образующие σ -связи разобщаются, после чего каждый неспаренный электрон участвует в образовании новых связей: электроны второго и третьего углеродных атомов в результате обобщения дают двойную связь, а электроны крайних в цепи углеродных атомов при обобщении с электронами соответствующих атомов другой молекулы мономера связывают мономеры в полимерную цепочку.

Элементарная ячейка полибутадиена представляется следующим образом :



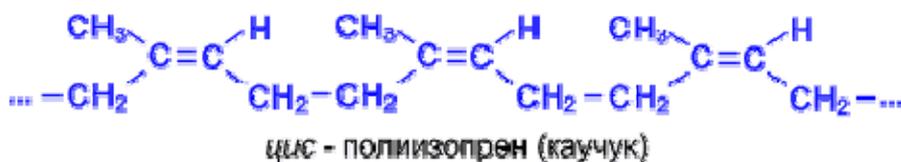
Как видно, образующийся полимер характеризуется *транс*-конфигурацией элементарной ячейки полимера. Однако наиболее ценные в практическом отношении продукты получают при стереорегулярной (иными словами, пространственно упорядоченной) полимеризации диеновых углеводородов по схеме 1,4-присоединения с образованием *цис*-конфигурации полимерной цепи. Например, *цис*-полибутадиен



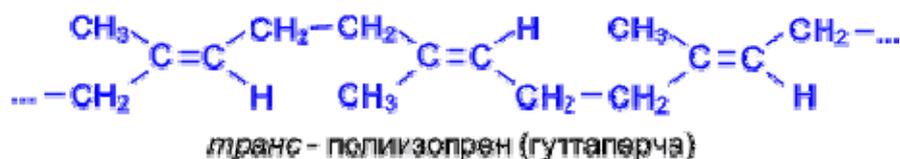
Натуральный и синтетический каучуки

Натуральный каучук получают из млечного сока (латекса) каучуконосного дерева гевеи, растущего в тропических лесах Бразилии.

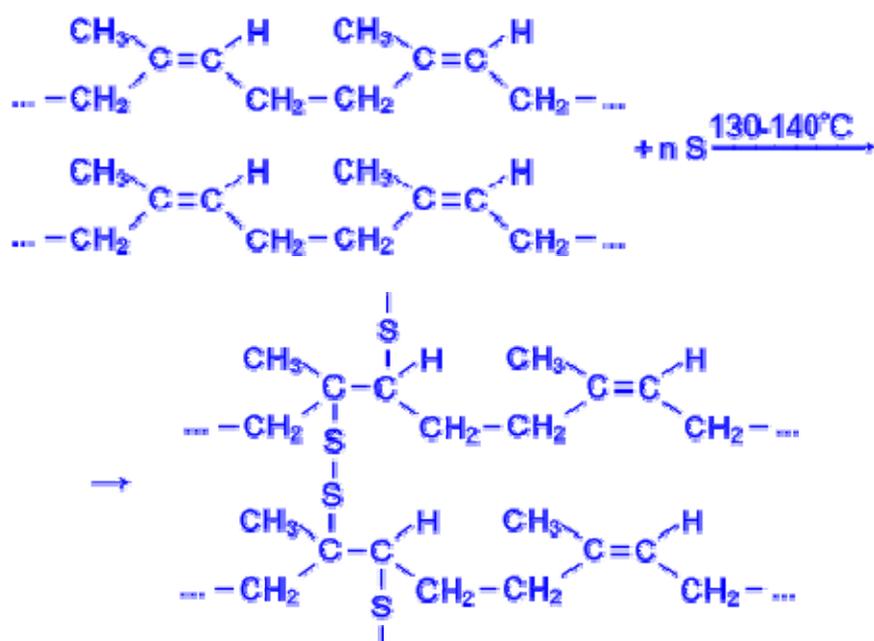
При нагревании без доступа воздуха каучук распадается с образованием диенового углеводорода – 2-метилбутадиена-1,3 или изопрена. Каучук – это стереорегулярный полимер, в котором молекулы изопрена соединены друг с другом по схеме 1,4-присоединения с *цис*-конфигурацией полимерной цепи :



Молекулярная масса натурального каучука колеблется в пределах от $7 \cdot 10^4$ до $2,5 \cdot 10^6$. *транс*- Полимер изопрена также встречается в природе в виде гуттаперчи.



Натуральный каучук обладает уникальным комплексом свойств: высокой текучестью, устойчивостью к износу, клейкостью, водо- и газонепроницаемостью. Для придания каучуку необходимых физико-механических свойств: прочности, эластичности, стойкости к действию растворителей и агрессивных химических сред – каучук подвергают вулканизации нагреванием до $130-140^\circ\text{C}$ с серой. В упрощенном виде процесс вулканизации каучука можно представить следующим образом :



Атомы серы присоединяются по месту разрыва некоторых двойных связей и линейные молекулы каучука "сшиваются" в более крупные трехмерные молекулы – получается резина, которая по прочности значительно превосходит невулканизированный каучук. Наполненные активной сажей каучуки в виде резин используют для изготовления автомобильных шин и других резиновых изделий.

В 1932 году С.В.Лебедев разработал способ синтеза синтетического каучука на основе бутадиена, получаемого из спирта. И лишь в пятидесятые годы отечественные ученые осуществили каталитическую стереополимеризацию диеновых углеводородов и получили стереорегулярный каучук, близкий по свойствам к натуральному каучуку. В настоящее время в промышленности выпускают каучук,

в котором содержание звеньев изопрена, соединенных в положении 1,4, достигает 99%, тогда как в натуральном каучуке они составляют 98%. Кроме того, в промышленности получают синтетические каучуки на основе других мономеров – **например**, изобутилена, хлоропрена, и натуральный каучук утратил свое монопольное положение.

АЦЕТИЛЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (АЛКИНЫ)

Ацетиленовыми углеводородами (алкинами) называются непредельные (ненасыщенные) углеводороды, содержащие в молекуле одну тройную связь и имеющие общую формулу C_nH_{2n-2} . Родоначальником гомологического ряда этих углеводородов является ацетилен $HC\equiv CH$.

Изомерия

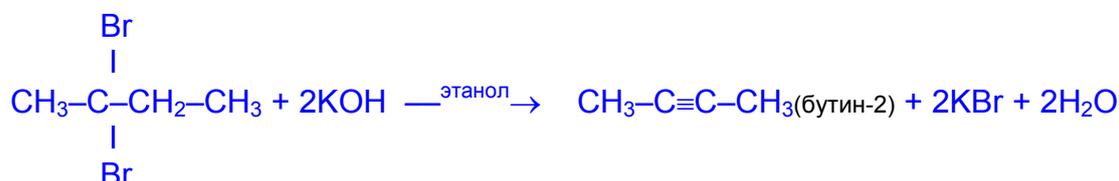
Алкинам свойственна изомерия углеродного скелета (начиная с C_5H_8), изомерия положения тройной связи (начиная с C_4H_6) и межклассовая изомерия с алкадиенами.

Получение

- 1) В промышленном масштабе для технических целей ацетилен получают высокотемпературным пиролизом метана.



- 2) Алкины можно получить из дигалогенопроизводных парафинов отщеплением галогеноводорода при действии спиртового раствора щелочи. Атомы галогена при этом могут быть расположены как у соседних атомов углерода, так и у одного углеродного атома.



- 3) Ацетилен получают также из ацетиленида (карбида) кальция при разложении его водой.



Физические свойства

По физическим свойствам алкины напоминают алкены и алканы. Температуры их плавления и кипения увеличиваются с ростом молекулярной массы. В обычных условиях алкины C_2-C_3 – газы, C_4-C_{16} – жидкости, высшие алкины – твердые вещества. Наличие тройной связи в цепи приводит к повышению температуры кипения, плотности и растворимости их в воде по сравнению с олефинами и парафинами. Физические свойства некоторых алкинов сведены в таблице.

Таблица. Физические свойства некоторых алкинов

Название	Формула	t°пл., °C	t°кип., °C	d ₄ ²⁰
Ацетилен	$\text{HC}\equiv\text{CH}$	-80,8	-83,6	0,565 ¹
Метилацетилен	$\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{CH}$	-102,7	-23,3	0,670 ¹
Бутин-1	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-C}\equiv\text{CH}$	-122,5	8,5	0,678 ²
Бутин-2	$\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-CH}_3$	-32,3	27,0	0,691
Пентин-1	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}\equiv\text{CH}$	-98,0	39,7	0,691
Пентин-2	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C}\equiv\text{C-CH}_3$	-101,0	56,1	0,710
3-Метилбутин-1	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-C}\equiv\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-	28,0	0,665

¹ При температуре кипения.
² При 0°C.

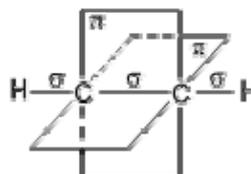
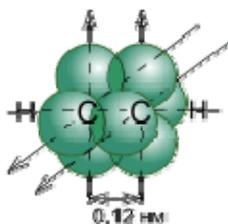
Химические свойства

Углеродные атомы в молекуле ацетилена находятся в состоянии sp-гибридизации. Это означает, что каждый атом углерода обладает двумя гибридными sp- орбиталями, оси которых расположены на одной линии под углом 180° друг к другу, а две p- орбитали остаются негибридными.



sp- Гибридные орбитали двух атомов углерода в состоянии, предшествующем образованию тройной связи и связей C–H

По одной из двух гибридных орбиталей каждого атома углерода взаимно перекрываются, приводя к образованию σ- связи между атомами углерода. Каждая оставшаяся гибридная орбиталь перекрывается с s- орбиталью атома водорода, образуя σ- связь C–H.



Схематическое изображение строения молекулы ацетилена (ядра атомов углерода и водорода на одной прямой, две π- связи между атомами углерода находятся в двух взаимно перпендикулярных плоскостях)

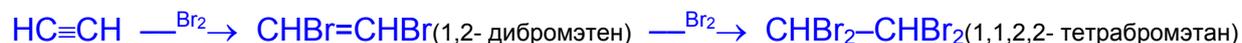
Две негибридные p- орбитали каждого атома углерода, расположенные перпендикулярно друг другу и перпендикулярно направлению σ - связей, взаимно перекрываются и образуют две π - связи. Таким образом, тройная связь характеризуется сочетанием одной σ - и двух π - связей. Для алкинов характерны все реакции присоединения, свойственные алкенам, однако у них после присоединения первой молекулы реагента остается еще одна π - связь (алкин превращается в алкен), которая вновь может вступать в реакцию присоединения со второй молекулой реагента. Кроме того, "незамещенные" алкины проявляют кислотные свойства, связанные с отщеплением протона от атома углерода, составляющего тройную связь ($\equiv\text{C-H}$).

⇒ Реакции присоединения

- 1) **Гидрирование.** Гидрирование алкинов осуществляется при нагревании с теми же металлическими катализаторами (**Ni, Pd** или **Pt**), что и в случае алкенов, но с меньшей скоростью.



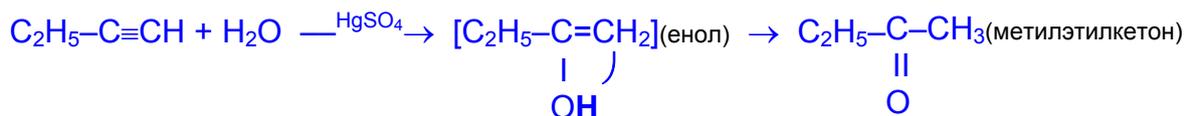
- 2) **Галогенирование.** Алкины обесцвечивают бромную воду (качественная реакция на тройную связь). Реакция галогенирования алкинов протекает медленнее, чем алкенов.



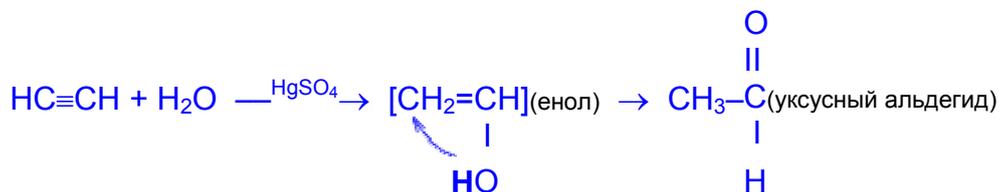
- 3) **Гидрогалогенирование.** Образующиеся продукты определяются правилом Марковникова.



- 4) **Гидратация** (реакция Кучерова). Присоединение воды осуществляется в присутствии сульфата ртути. Эту реакцию открыл и исследовал в 1881 году М.Г.Кучеров. Присоединение воды идет по правилу Марковникова, образующийся при этом неустойчивый спирт с гидроксильной группой при двойной связи (так называемый, енол) изомеризуется в более стабильное карбонильное соединение - кетон.

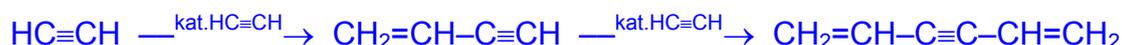


В случае гидратации собственно ацетилена конечным продуктом является альдегид.

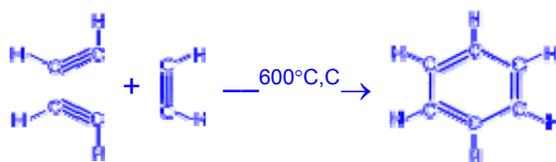


- 5) **Полимеризация.** Ацетиленовые углеводороды ввиду наличия тройной связи склонны к реакциям полимеризации, которые могут протекать в нескольких направлениях:

- а) Под воздействием комплексных солей меди происходит димеризация и линейная тримеризация ацетилена.



b) При нагревании ацетилена в присутствии активированного угля (реакция Зелинского) осуществляется циклическая тримеризация с образованием бензола.



⇒ **Кислотные свойства**

Водородные атомы ацетилена способны замещаться металлами с образованием ацетиленидов. Так, при действии на ацетилен металлического натрия или амида натрия образуется ацетиленид натрия.



Ацетилениды серебра и меди получают взаимодействием с аммиачными растворами соответственно оксида серебра и хлорида меди.



Ацетилениды серебра, меди обладают исключительной взрывчатостью. Они легко разлагаются при действии соляной кислоты.



Данным свойством ацетиленидов пользуются при выделении ацетиленовых углеводородов из смесей с другими газами.

Применение

При горении ацетилена в кислороде температура пламени достигает 3150°C, поэтому ацетилен используют для резки и сварки металлов. Кроме того, ацетилен широко используется в органическом синтезе разнообразных веществ - **например**, уксусной кислоты, 1,1,2,2-тетрахлорэтана и др. Он является одним из исходных веществ при производстве синтетических каучуков, поливинилхлорида и других полимеров.

АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (АРЕНЫ)

Типичными представителями ароматических углеводородов являются производные бензола, т.е. такие карбоциклические соединения, в молекулах которых имеется особая циклическая группировка из шести атомов углерода, называемая бензольным или ароматическим ядром. Общая формула ароматических углеводородов C_nH_{2n-6} .

Строение бензола

Для изучения строения бензола необходимо просмотреть анимационный фильм "[Строение бензола](#)" (Данный видеоматериал доступен только на CD-ROM). Текст, сопровождающий этот фильм, в полном объеме перенесен в данный подраздел и ниже следует.

"В 1825 году английский исследователь Майкл Фарадей при термическом разложении ворвани выделил пахучее вещество, которое имело молекулярную формулу C_6H_6 . Это соединение, называемое теперь бензолом, является простейшим ароматическим углеводородом. Распространенная структурная формула бензола, предложенная в 1865 году немецким ученым Кекуле, представляет собой цикл с чередующимися двойными и одинарными связями между углеродными атомами:



Однако физическими, химическими, а также квантово-механическими исследованиями установлено, что в молекуле бензола нет обычных двойных и одинарных углерод–углеродных связей. Все эти связи в нем равноценны, эквивалентны, т.е. являются как бы промежуточными "полуторными" связями, характерными только для бензольного ароматического ядра. Оказалось, кроме того, что в молекуле бензола все атомы углерода и водорода лежат в одной плоскости, причем атомы углерода находятся в вершинах правильного шестиугольника с одинаковой длиной связи между ними, равной 0,139 нм, и все валентные углы равны 120° . Такое расположение углеродного скелета связано с тем, что все атомы углерода в бензольном кольце имеют одинаковую электронную плотность и находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. Это означает, что у каждого атома углерода одна s- и две p- орбитали гибридизованы, а одна p- орбиталь негибридная. Три гибридных орбитали перекрываются: две из них с такими же орбиталями двух смежных углеродных атомов, а третья – с s- орбиталью атома водорода. Подобные перекрывания соответствующих орбиталей наблюдаются у всех атомов углерода бензольного кольца, в результате чего образуются двенадцать σ - связей, расположенных в одной плоскости.

Четвертая негибридная гантелеобразная p- орбиталь атомов углерода расположена перпендикулярно плоскости направления σ - связей. Она состоит из двух одинаковых долей, одна из которых лежит выше, а другая - ниже упомянутой плоскости. Каждая p- орбиталь занята одним электроном. p- Орбиталь одного атома углерода перекрывается с p- орбиталью соседнего атома углерода, что приводит, как и в случае этилена, к спариванию электронов и образованию дополнительной π - связи. Однако в случае бензола перекрывание не ограничивается только двумя орбиталями, как в этилене: p- орбиталь каждого атома углерода одинаково перекрывается с p- орбиталями двух смежных углеродных атомов. В результате образуются два непрерывных электронных облака в виде торов, одно из которых лежит выше, а другое – ниже плоскости атомов (тор – это пространственная фигура, имеющая форму бублика или спасательного круга). Иными словами, шесть p- электронов, взаимодействуя между собой, образуют единое π - электронное облако, которое изображается кружочком внутри шестичленного цикла:



С теоретической точки зрения ароматическими соединениями могут называться только такие циклические соединения, которые имеют плоское строение и содержат в замкнутой системе сопряжения $(4n+2)$ π - электронов, где n – целое число. Приведенным критериям ароматичности, известным под названием *правила Хюккеля*, в полной мере отвечает бензол. Его число шесть π - электронов является числом Хюккеля для $n=1$, в связи с чем, шесть π - электронов молекулы бензола называют **ароматическим секстетом**".

Примером ароматических систем с 10 и 14 π - электронами являются представители многоядерных ароматических соединений –



Изомерия

Теория строения допускает существование только одного соединения с формулой бензола (C_6H_6) а также только одного ближайшего гомолога – толуола (C_7H_8). Однако последующие гомологи могут уже существовать в виде нескольких изомеров. Изомерия обусловлена изомерией углеродного скелета имеющих радикалов и их взаимным положением в бензольном кольце. Положение двух заместителей указывают с помощью приставок: орто- (о-), если они находятся у соседних углеродных атомов (положение 1, 2-), мета- (м-) для разделенных одним атомом углерода (1, 3-) и пара- (п-) для находящихся напротив друг друга (1, 4-).

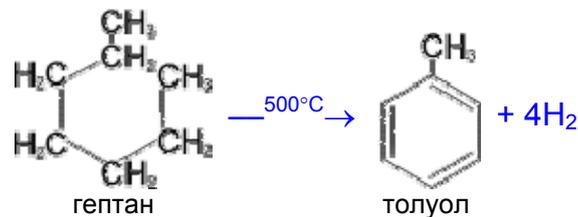
Например, для диметилбензола (ксилола):



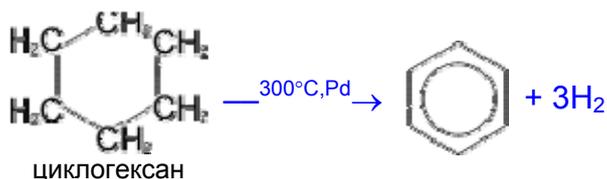
Получение

Известны следующие способы получения ароматических углеводородов.

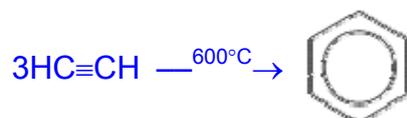
- 1) Каталитическая дегидроциклизация алканов, т.е. отщепление водорода с одновременной циклизацией (способ Б.А.Казанского и А.Ф.Платэ). Реакция осуществляется при повышенной температуре с использованием катализатора, например оксида хрома.



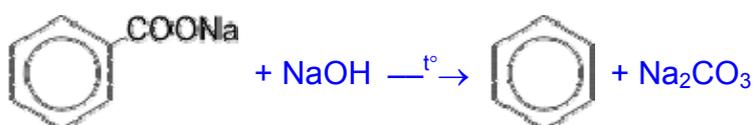
- 2) Каталитическое дегидрирование циклогексана и его производных (Н.Д.Зелинский). В качестве катализатора используется палладиевая чернь или платина при 300°C.



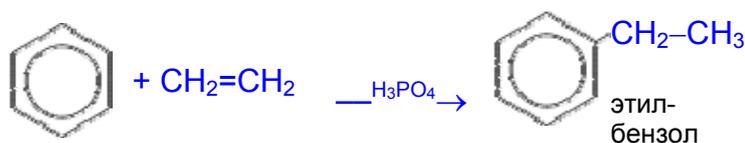
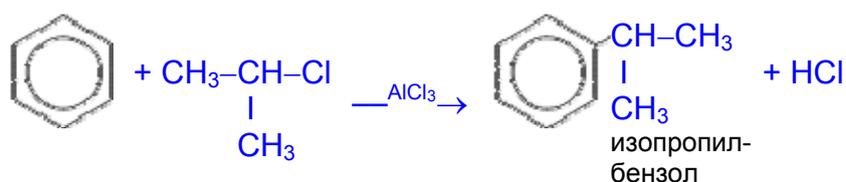
- 3) Циклическая тримеризация ацетилена и его гомологов над активированным углем при 600°C (Н.Д.Зелинский).



- 4) Сплавление солей ароматических кислот со щелочью или натронной известью.



- 5) Алкилирование собственно бензола галогенопроизводными (реакция Фриделя-Крафтса) или олефинами.



Физические свойства

Бензол и его ближайшие гомологи – бесцветные жидкости со специфическим запахом. Ароматические углеводороды легче воды и в ней не растворяются, однако легко растворяются в органических растворителях – спирте, эфире, ацетоне. Физические свойства некоторых аренов представлены в таблице.

Таблица. Физические свойства некоторых аренов

Название	Формула	t°.пл., °C	t°.кип., °C	d ₄ ²⁰
Бензол	C ₆ H ₆	+5,5	80,1	0,8790
Толуол (метилбензол)	C ₆ H ₅ CH ₃	-95,0	110,6	0,8669
Этилбензол	C ₆ H ₅ C ₂ H ₅	-95,0	136,2	0,8670
Ксилол (диметилбензол)	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂			
орто-		-25,18	144,41	0,8802
мета-		-47,87	139,10	0,8642
пара-		13,26	138,35	0,8611
Пропилбензол	C ₆ H ₅ (CH ₂) ₂ CH ₃	-99,0	159,20	0,8610
Кумол (изопропилбензол)	C ₆ H ₅ CH(CH ₃) ₂	-96,0	152,39	0,8618
Стирол (винилбензол)	C ₆ H ₅ CH=CH ₂	-30,6	145,2	0,9060

Химические свойства

Бензольное ядро обладает высокой прочностью, чем и объясняется склонность ароматических углеводородов к реакциям замещения. В отличие от алканов, которые также склонны к реакциям замещения, ароматические углеводороды характеризуются большой подвижностью атомов водорода в ядре, поэтому реакции галогенирования, нитрования, сульфирования и др. протекают в значительно более мягких условиях, чем у алканов.

Электрофильное замещение в бензоле

Несмотря на то, что бензол по составу является ненасыщенным соединением, для него не характерны реакции присоединения. Типичными реакциями бензольного кольца являются реакции замещения атомов водорода – точнее говоря, реакции электрофильного замещения. Рассмотрим примеры наиболее характерных реакций этого типа.

- 1) **Галогенирование.** При взаимодействии бензола с галогеном (в данном случае с хлором) атом водорода ядра замещается галогеном.



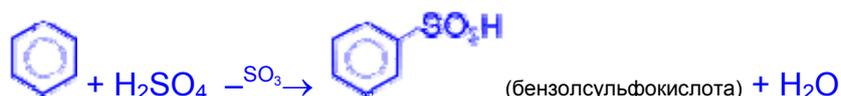
Реакции галогенирования осуществляются в присутствии катализатора, в качестве которого чаще всего используют хлориды алюминия или железа.

- 2) **Нитрование.** При действии на бензол нитрующей смеси атом водорода замещается нитрогруппой (нитрующая смесь – это смесь концентрированных азотной и серной кислот в соотношении 1:2 соответственно).

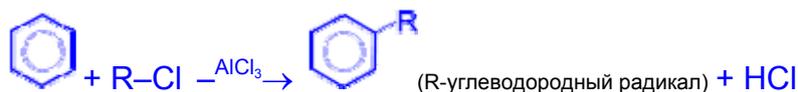


Серная кислота в данной реакции играет роль катализатора и водоотнимающего средства.

- 3) **Сульфирование.** Реакция сульфирования осуществляется концентрированной серной кислотой или олеумом (олеум – это раствор серного ангидрида в безводной серной кислоте). В процессе реакции водородный атом замещается сульфогруппой, приводя к моносulфо кислоте.



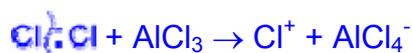
- 4) **Алкилирование (реакция Фриделя-Крафтса).** При действии на бензол алкилгалогенидов в присутствии катализатора (хлористого алюминия) осуществляется замещение алкилом атома водорода бензольного ядра.



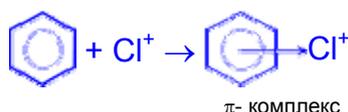
Следует отметить, что реакция алкилирования представляет собой общий способ получения гомологов бензола - алкилбензолов.

Рассмотрим механизм реакции электрофильного замещения в ряду бензола на примере реакции хлорирования.

Первичной стадией является генерирование электрофильной частицы. Она образуется в результате гетеролитического расщепления ковалентной связи в молекуле галогена под действием катализатора и представляет собой хлорид-катион.

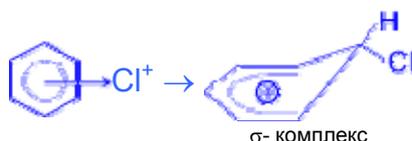


Образующаяся электрофильная частица атакует бензольное ядро, приводя к быстрому образованию нестойкого π - комплекса, в котором электрофильная частица притягивается к электронному облаку бензольного кольца.



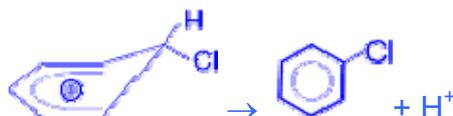
Иными словами, π - комплекс – это простое электростатическое взаимодействие электрофила и π - электронного облака ароматического ядра.

Далее происходит переход π - комплекса в σ - комплекс, образование которого является наиболее важной стадией реакции. Электрофильная частица "захватывает" два электрона σ - электронного секстета и образует σ - связь с одним из атомов углерода бензольного кольца.



σ - Комплекс – это катион, лишенный ароматической структуры, с четырьмя π - электронами, делокализованными (иначе говоря, распределенными) в сфере воздействия ядер пяти углеродных атомов. Шестой атом углерода меняет гибридное состояние своей электронной оболочки от sp^2 - до sp^3 -, выходит из плоскости кольца и приобретает тетраэдрическую симметрию. Оба заместителя – атомы водорода и хлора располагаются в плоскости, перпендикулярной к плоскости кольца.

На заключительной стадии реакции происходит отщепление протона от σ - комплекса и ароматическая система восстанавливается, поскольку недостающая до ароматического секстета пара электронов возвращается в бензольное ядро.



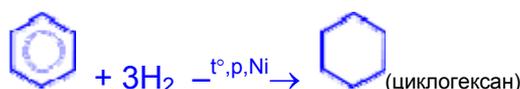
Отщепляющийся протон связывается с анионом четыреххлористого алюминия с образованием хлористого водорода и регенерацией хлорида алюминия.



Именно благодаря такой регенерации хлорида алюминия для начала реакции необходимо очень небольшое (каталитическое) его количество.

Несмотря на склонность бензола к реакциям замещения, он в жестких условиях вступает и в реакции присоединения.

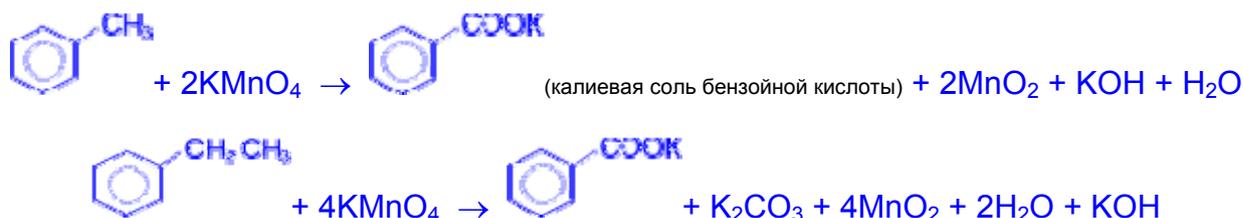
- 1) **Гидрирование.** Присоединение водорода осуществляется только в присутствии катализаторов и при повышенной температуре. Бензол гидрируется с образованием циклогексана, а производные бензола дают производные циклогексана.



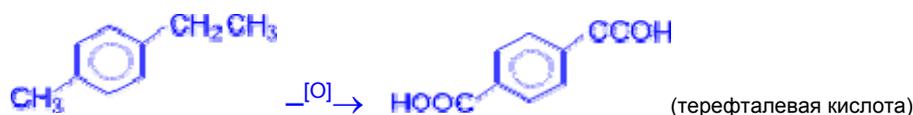
- 2) На солнечном свете под воздействием ультрафиолетового излучения бензол присоединяет хлор и бром с образованием гексагалогенидов, которые при нагревании теряют три молекулы галогеноводорода и приводят к тригалогенбензолам.



- 3) **Окисление.** Бензольное ядро более устойчиво к окислению, чем алканы. Даже перманганат калия, азотная кислота, пероксид водорода в обычных условиях на бензол не действуют. При действии же окислителей на гомологи бензола ближайший к ядру атом углерода боковой цепи окисляется до карбоксильной группы и дает ароматическую кислоту.



Во всех случаях, как видно, независимо от длины боковой цепи образуется бензойная кислота. При наличии в бензольном кольце нескольких заместителей можно окислить последовательно все имеющиеся цепи. Эта реакция применяется для установления строения ароматических углеводов.

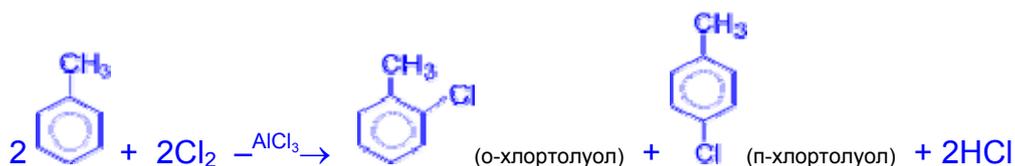
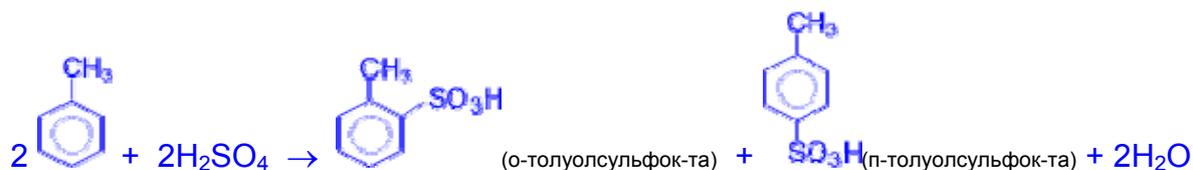


Правила ориентации в бензольном ядре

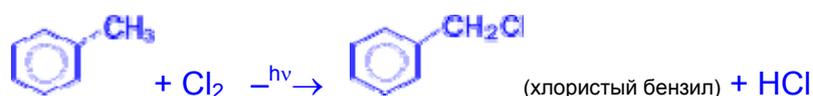
Как и собственно бензол, гомологи бензола также вступают в реакцию электрофильного замещения. Однако, существенной особенностью этих реакций является то, что новые заместители вступают в бензольное кольцо в определенные положения по отношению к уже имеющимся заместителям. Иными словами, каждый заместитель бензольного ядра обладает определенным направляющим (или ориентирующим) действием. Закономерности, определяющие направление реакций замещения в бензольном ядре, называются **правилами ориентации**.

Все заместители по характеру своего ориентирующего действия делятся на две группы.

Заместители первого рода (или орто-пара-ориентанты) – это атомы или группы атомов, способные отдавать электроны (электронодонорные). К ним относятся углеводородные радикалы, группы $-\text{OH}$ и $-\text{NH}_2$, а также галогены. Перечисленные заместители (кроме галогенов) увеличивают активность бензольного ядра. Заместители первого рода ориентируют новый заместитель преимущественно в орто- и пара-положение.

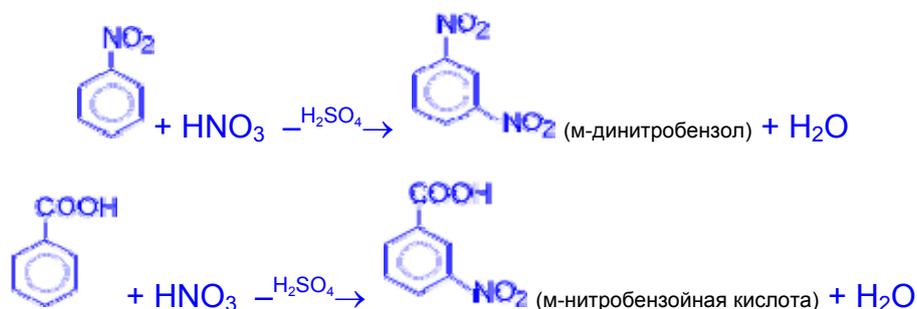


Рассматривая последнюю реакцию, необходимо отметить, что в отсутствии катализаторов на свету или при нагревании (т.е. в тех же условиях, что и у алканов) галоген можно ввести в боковую цепь. Механизм реакции замещения в этом случае радикальный.



Заместители второго рода (мета-ориентанты) – это способные оттягивать, принимать электроны от бензольного ядра электроноакцепторные группировки. К ним относятся: $-\text{NO}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{CHO}$, $-\text{COR}$, $-\text{SO}_3\text{H}$.

Заместители второго рода уменьшают активность бензольного ядра, они направляют новый заместитель в мета-положение.



Применение

Ароматические углеводороды являются важным сырьем для производства различных синтетических материалов, красителей, физиологически активных веществ. Так, бензол – продукт для получения красителей, медикаментов, средств защиты растений и др. Тoluол используется как сырье в производстве взрывчатых веществ, фармацевтических препаратов, а также в качестве растворителя. Винилбензол (стирол) применяется для получения полимерного материала – полистирола.

КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Спирты и фенолы

Карбоновые кислоты. Жиры

Карбонильные соединения. Альдегиды и кетоны

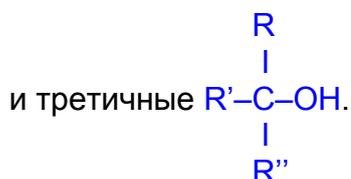
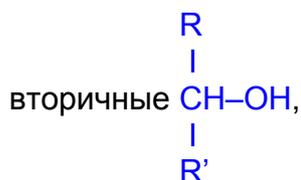
⇒ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ

СПИРТЫ И ФЕНОЛЫ

Спиртами называются соединения, содержащие одну или несколько гидроксильных групп ($-\text{OH}$), связанных с углеводородным радикалом. Вещества, у которых гидроксил находится непосредственно у бензольного кольца, называются фенолами.

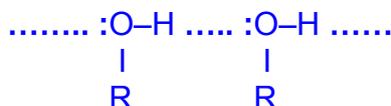
В зависимости от числа гидроксильных групп спирты делят на одно-, двух- и трёхатомные. В зависимости от того, при каком углеродном атоме находится гидроксильная группа, различают спирты:

первичные $\text{R}-\text{CH}_2-\text{OH}$,



Физические свойства

Низшие спирты (до C_{12}) – жидкости, температуры кипения которых значительно выше, чем у соответствующих алканов из-за образования водородных связей за счёт полярной связи $\text{O}-\text{H}$



Метанол и этанол смешиваются с водой в любых соотношениях; с увеличением молекулярной массы растворимость спиртов в воде уменьшается.

Таблица. Физические свойства спиртов и фенолов

Название	Формула	d_4^{20}	$t_{\text{пл}}^{\circ\text{C}}$	$t_{\text{кип}}^{\circ\text{C}}$
Спирты				
метилловый	CH_3OH	0,792	-97	64
этиловый	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	0,79	-114	78
пропиловый	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	0,804	-120	92
изопропиловый	$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$	0,786	-88	82
бутиловый	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	0,81	-90	118
вторбутиловый	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$	0,808	-115	99
третбутиловый	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{OH}$	0,79	+25	83

циклогексанол	$C_6H_{11}OH$	0,962	-24	161
бензиловый	$C_6H_5CH_2OH$	1,046	-15	205
этиленгликоль	$HOCH_2CH_2OH$	1,113	-15,5	198
глицерин	$HO-CH_2-CH(OH)-CH_2OH$	1,261	-18,2	290
Фенолы				
фенол	C_6H_5OH	1,05(43°)	43	180
пирокатехин	о - $C_6H_4(OH)_2$	—	105	245
резорцин	м - $C_6H_4(OH)_2$	—	110	281
гидрохинон	п - $C_6H_4(OH)_2$	—	170	285

Одноатомные спирты

Общая формула гомологического ряда предельных одноатомных спиртов – $C_nH_{2n+1}OH$.

Изомерия

1. Изомерия углеродного радикала (начиная с C_4H_9OH).
2. Изомерия положения гидроксильной группы, (начиная с C_3H_7OH).
3. Межклассовая изомерия с простыми эфирами (CH_3-CH_2-OH и CH_3-O-CH_3).

Название спиртов включает в себя наименование соответствующего углеводорода с добавлением суффикса -ол (положение гидроксильной группы указывают цифрой) или к названию углеводородного радикала добавляется слово "спирт"; также часто встречаются тривиальные (бытовые) названия:

CH_3-OH – метанол, метиловый спирт;

CH_3-CH_2-OH – этанол, этиловый спирт;

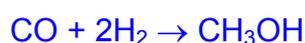
$CH_3-CH-CH_3$ – пропанол-2, изопропиловый спирт.



Получение

В промышленности.

1. Метанол синтезируют из синтез-газа на катализаторе (ZnO , Cu) при $250^\circ C$ и давлении 5-10 МПа:



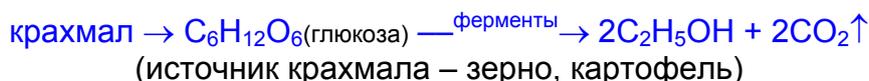
Ранее метанол получали сухой перегонкой древесины без доступа воздуха.

2. Этанол получают:

а) гидратацией этилена (H_3PO_4 ; $280^\circ C$; 8 МПа)

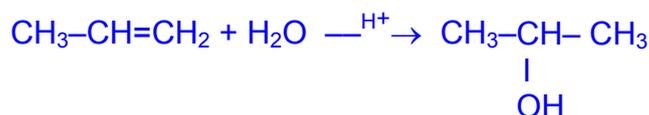


б) брожением крахмала (или целлюлозы):



В лаборатории.

1. Гидратация алкенов (согласно правилу Марковникова):



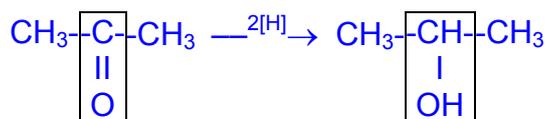
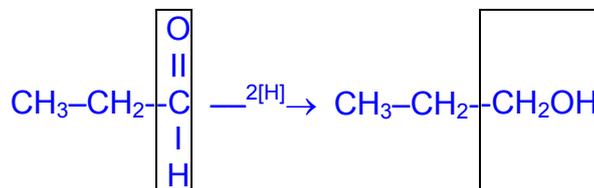
2. Гидролиз галогенопроизводных углеводородов:



Чтобы сдвинуть равновесие вправо, добавляют щёлочь, которая связывает образующийся HBr.

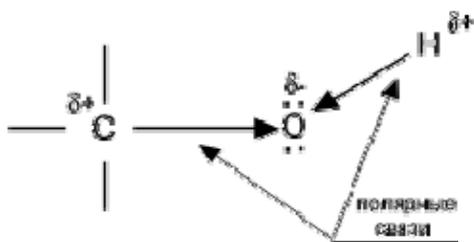
3. Восстановление карбонильных соединений:

Альдегиды образуют первичные спирты, а кетоны – вторичные.



Химические свойства

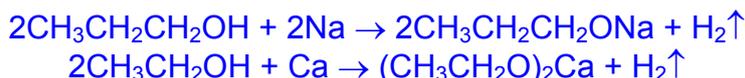
Свойства спиртов ROH определяются наличием полярных связей $\text{O}^{\delta-}\text{-H}^{\delta+}$ и $\text{C}^{\delta+}\text{-O}^{\delta-}$, и неподеленных электронных пар на атоме кислорода.



При реакции спиртов возможно разрушение одной из двух связей: C–OH (с отщеплением гидроксильной группы) или O–H (с отщеплением водорода). Это могут быть реакции замещения, в которых происходит замена OH или H, или элиминирование (отщепление), когда образуется двойная связь. На реакционную способность спиртов большое влияние оказывает строение радикалов, связанных с гидроксильной группой.

I. Реакции с разрывом связи RO–H

1. Спирты реагируют с щелочными и щелочноземельными металлами, образуя солеобразные соединения – алкоголяты. Со щелочами спирты не взаимодействуют.

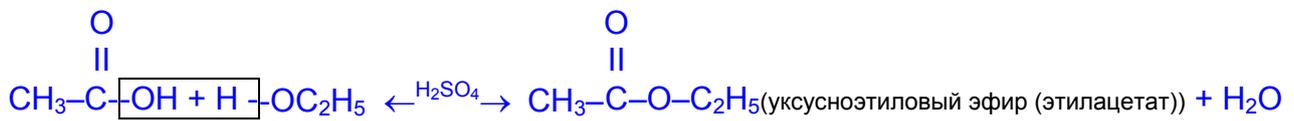


В присутствии воды алкоголяты гидролизуются:

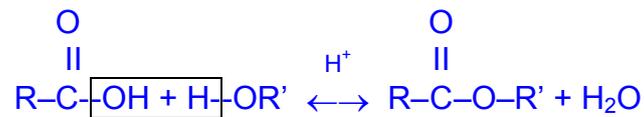


Это означает, что спирты – более слабые кислоты, чем вода.

2. Взаимодействие с органическими кислотами (реакция этерификации) приводит к образованию сложных эфиров.



В общем виде:

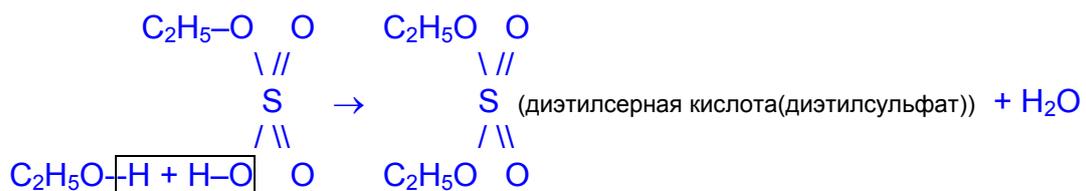
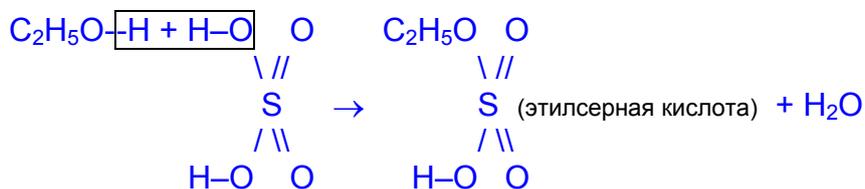


II. Реакции с разрывом связи R-OH.

1. С галогеноводородами:

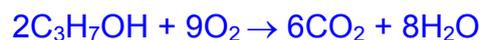


2. С концентрированной серной кислотой:



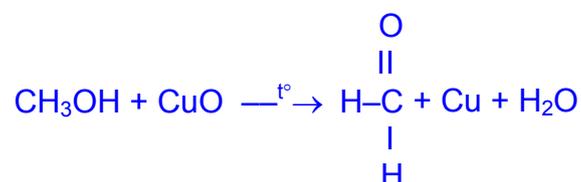
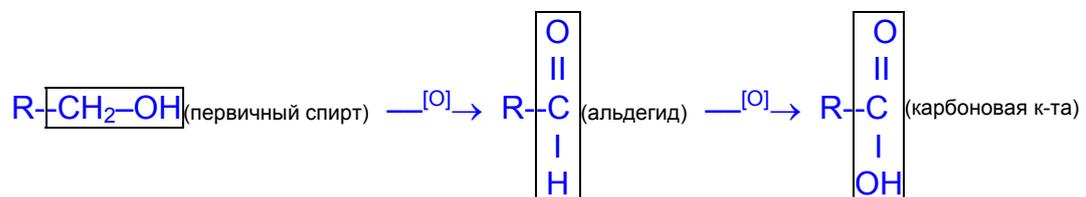
III. Реакции окисления

1. Спирты горят:

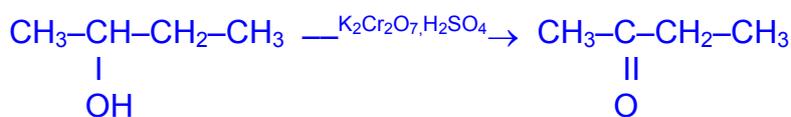
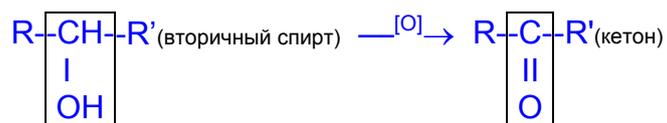


2. При действии окислителей:

а) первичные спирты превращаются в альдегиды (или в карбоновые кислоты)



b) вторичные спирты окисляются до кетонов

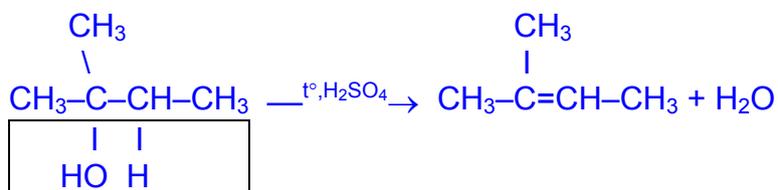


c) третичные спирты устойчивы к действию окислителей.

IV. Дегидратация

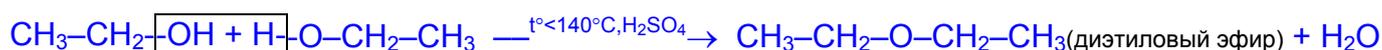
Протекает при нагревании с водоотнимающими реагентами.

1. Внутримолекулярная дегидратация приводит к образованию алкенов



При отщеплении воды от молекул вторичных и третичных спиртов атом водорода отрывается от соседнего наименее гидrogenизированного атома углерода; образующийся алкен содержит наибольшее число заместителей при двойной связи (правило Зайцева).

2. Межмолекулярная дегидратация даёт простые эфиры

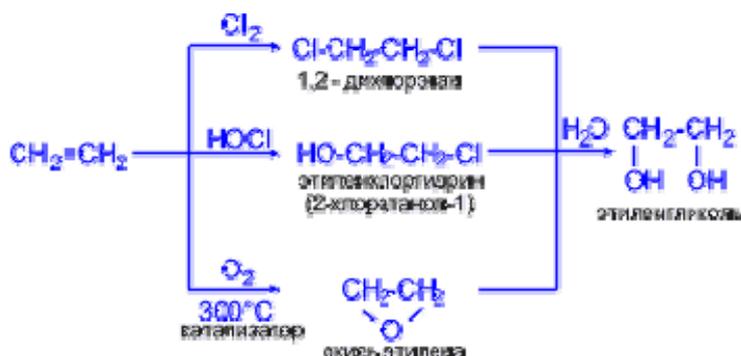


Обе реакции конкурируют между собой. Увеличение температуры и разбавление инертным растворителем благоприятствуют внутримолекулярному процессу.

Многоатомные спирты

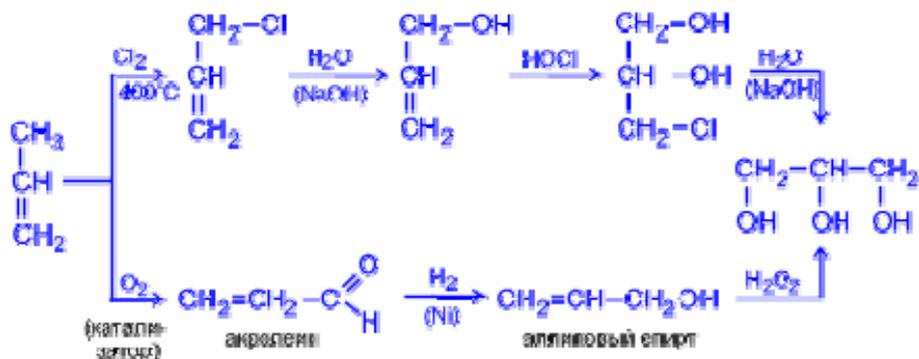
Получение

1. Этиленгликоль (этандиол-1,2) синтезируют из этилена различными способами:





2. Глицерин (пропантриол -1,2,3) получают гидролизом жиров (см. "Жиры") или из пропилена по схемам:



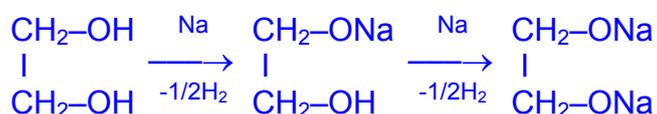
Физические свойства

Этиленгликоль и глицерин – бесцветные, вязкие жидкости, хорошо растворимые в воде, имеют высокие температуры кипения.

Химические свойства

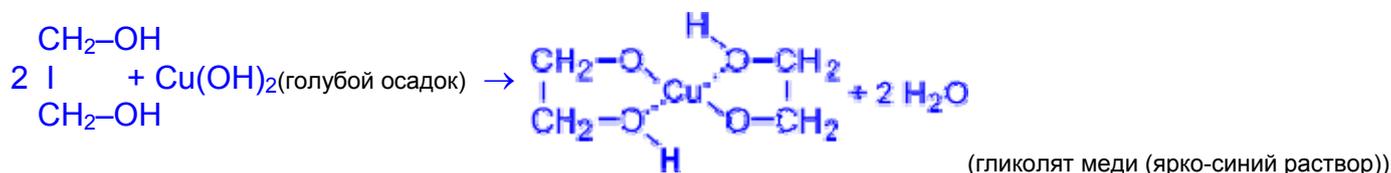
Для многоатомных спиртов характерны основные реакции одноатомных спиртов. В отличие от них, они могут образовывать производные по одной или по нескольким гидроксильным группам, в зависимости от условий проведения реакций.

Многоатомные спирты, как и одноатомные, проявляют свойства кислот при взаимодействии с активными металлами, при этом происходит последовательное замещение атомов водорода в гидроксильных группах.



Увеличение числа гидроксильных групп в молекуле приводит к усилению кислотных свойств многоатомных спиртов по сравнению с одноатомными.

Так, они способны растворять свежеосаждённый гидроксид меди (II) с образованием внутримолекулярных комплексов:

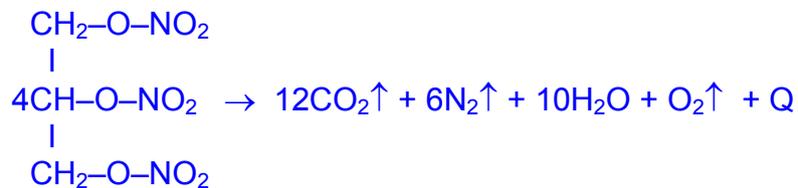


(одноатомные спирты с $\text{Cu}(\text{OH})_2$ не реагируют).

Глицерин легко нитруется, давая тринитроглицерин – сильное взрывчатое вещество (основа динамита):



При его взрыве выделяется большое количество газов и тепла:



Применение

Этиленгликоль применяют:

- 1) в качестве антифриза;
- 2) для синтеза высокомолекулярных соединений (например, лавсана).

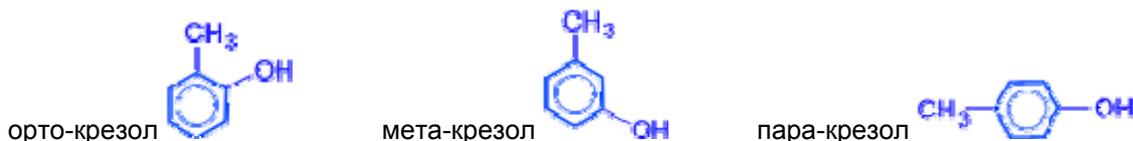
Глицерин применяют:

- 1) в парфюмерии и в медицине (для изготовления мазей, смягчающих кожу);
- 2) в кожевенном производстве и в текстильной промышленности;
- 3) для производства нитроглицерина.

Фенолы

Фенолы содержат гидроксил непосредственно связанный с атомом углерода ароматического кольца. По числу гидроксильных групп, присоединенных к кольцу, фенолы подразделяются на одно-, двух- и многоатомные.

Изомерия фенолов обусловлена взаимным положением заместителей в бензольном кольце.



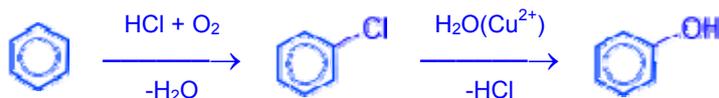
Получение

Фенол в промышленности получают:

- 1) окислением изопропилбензола (кумола) в гидроперекись с последующим разложением её серной кислотой.



- 2) из бензола по способу Рашига:

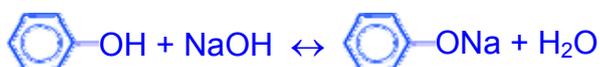


Химические свойства

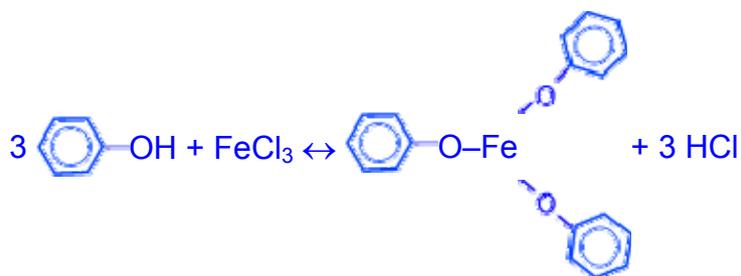
1. **Кислотные свойства** у фенолов выражены сильнее, чем у спиртов. В результате сопряжения неподелённой пары электронов кислородного атома с π - электронным системой ароматического кольца, электронная плотность O-атома перемещается частично на связь C–O, увеличивая при этом электронную плотность в бензольном ядре (в особенности в орто- и пара-положениях). Электронная пара связи O–H сильнее притягивается к атому кислорода, способствуя тем самым созданию большего положительного заряда на атоме водорода гидроксильной группы и, следовательно, отщеплению этого водорода в виде протона.



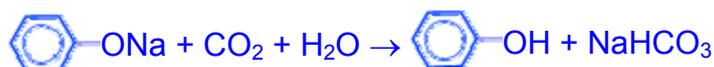
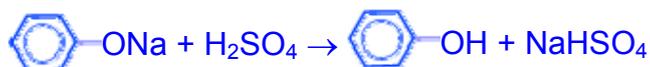
Фенолы, в отличие от спиртов, образуют феноляты не только при взаимодействии с активными металлами, но и с водными растворами щелочей.



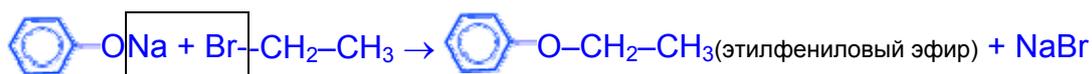
Образование фиолетового окрашивания при добавлении раствора FeCl_3 служит качественной реакцией, идентифицирующей фенолы:



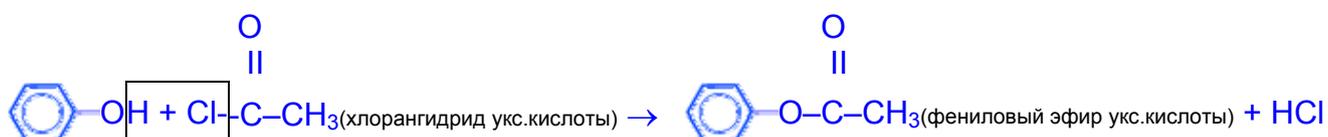
Фенолы – очень слабые кислоты, поэтому феноляты легко гидролизуются и разрушаются не только сильными, но и очень слабыми кислотами:



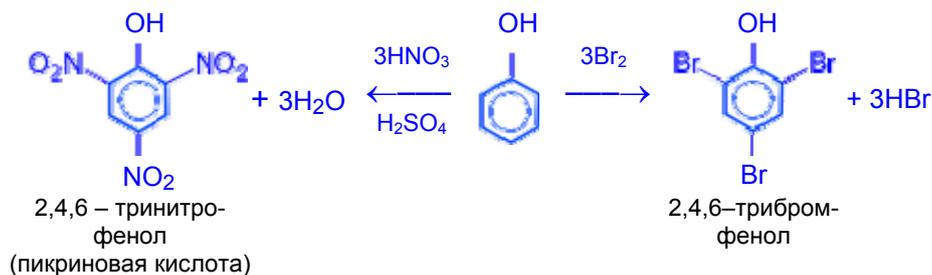
Фенолы образуют простые эфиры (синтез Вильямсона) и сложные эфиры



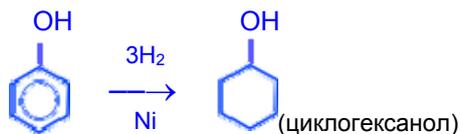
и сложные эфиры



2. **Реакции бензольного кольца.** Гидроксильная группа у фенолов является очень сильным орто- и пара-ориентантом. Реакции замещения атомов водорода в бензольном кольце протекают в более мягких условиях, чем у бензола. При бромировании и нитровании могут быть получены 2,4,6-тризамещенные производные



3. **Гидрирование.**



Применение

Фенол применяется при производстве фенолформальдегидных смол, в фармацевтической промышленности и как антисептик (карболовая кислота). Гидрохинон (1,4-диоксибензол) – проявитель в фотографии.

↓ ЖИРЫ

КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Карбоновыми кислотами называются производные углеводородов, в молекуле которых содержится одна или несколько карбоксильных групп $-\text{COOH}$.

Общая формула карбоновых кислот: $\text{R}-\text{C} \begin{matrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{matrix}$

В зависимости от природы радикала, связанного с карбоксильной группой, кислоты подразделяются на предельные, непредельные и ароматические.

Число карбоксильных групп определяет основность кислот.

Общая формула предельных одноосновных кислот: $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$ (или $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$).

Номенклатура. Распространены тривиальные названия. По правилам IUPAC к названию углеводорода добавляют "-овая кислота".

Изомерия.

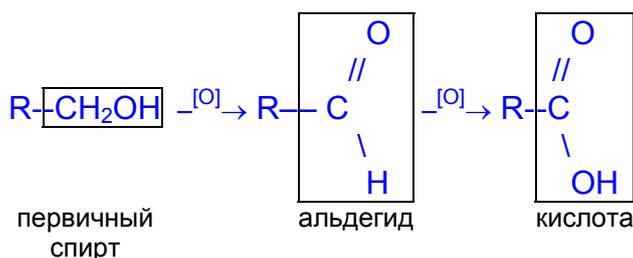
1. Для алифатических кислот - изомеризация углеводородного радикала.
2. Для ароматических - изомерия положения заместителя при бензольном кольце.
3. Межклассовая изомерия со сложными эфирами (например, CH_3COOH и HCOOCH_3).

Таблица. Основные карбоновые кислоты (номенклатура, физические свойства)

Название		её соли (эфиры)	Формула кислоты	тпл. °C	ткп. °C	ρ г/см ³	Растворимость (г/100мл H_2O ; 25°C)	Ka (при 25°C)
кислоты								
муравьиная	метановая	формиат	HCOOH	8,3	100,5	1,22	∞	$1,77 \cdot 10^{-4}$
уксусная	этановая	ацетат	CH_3COOH	16,8	118	1,05	∞	$1,7 \cdot 10^{-5}$
пропионовая	пропановая	пропионат	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	-21	141	0,99	∞	$1,64 \cdot 10^{-5}$
масляная	бутановая	бутират	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	-6	164	0,96	∞	$1,54 \cdot 10^{-5}$
валериановая	пентановая	валерат	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	-34	187	0,94	4,97	$1,52 \cdot 10^{-5}$
капроновая	гексановая	гексанат	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	-3	205	0,93	1,08	$1,43 \cdot 10^{-5}$
каприловая	октановая	октаноат	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	17	239	0,91	0,07	$1,28 \cdot 10^{-5}$
каприновая	декановая	деканоат	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	32	269	0,89	0,015	$1,43 \cdot 10^{-5}$
акриловая	пропеновая	акрилат	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$	13		1,05		
бензойная	бензойная	бензоат	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	122	250	1,27	0,34	$1,43 \cdot 10^{-5}$
щавелевая	этандиовая	оксалат	$\begin{matrix} \text{COOH} \\ \\ \text{COOH} \end{matrix}$	189,5 (с разп.)		1,65		$K_1=5,9 \cdot 10^{-2}$ $K_2=6,4 \cdot 10^{-5}$
пальмитиновая	гексадекановая	пальмитат	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	63	219 (17мм)		0,0007	$3,46 \cdot 10^{-7}$
стеариновая	октадекановая	стеарат	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	70	383		0,0003	

Получение

1. Окисление первичных спиртов и альдегидов (кислородом на катализаторе; KMnO_4 ; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$):



2. Промышленный синтез муравьиной кислоты:
 - а. каталитическое окисление метана

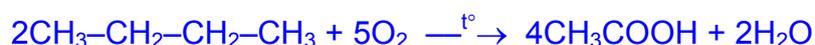


b. нагреванием оксида углерода (II) с гидроксидом натрия



3. Промышленный синтез уксусной кислоты:

a. каталитическое окисление бутана



b. нагреванием смеси оксида углерода (II) и метанола на катализаторе под давлением



4. Ароматические кислоты синтезируют окислением гомологов бензола:



5. Гидролиз функциональных производных (сложных эфиров, ангидридов, галогенангидридов, амидов).

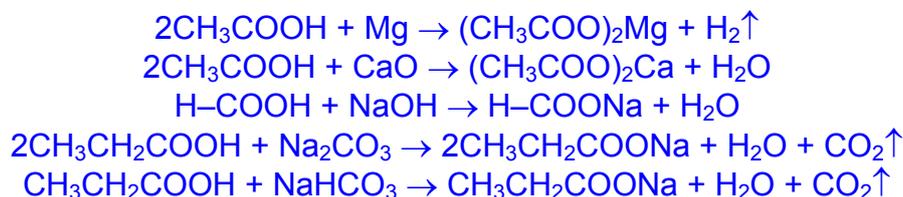
Химические свойства

1. Из-за смещения электронной плотности от гидроксильной группы O-H к сильно поляризованной карбонильной группе C=O молекулы карбоновых кислот способны к электролитической диссоциации:



Сила карбоновых кислот в водном растворе невелика.

2. Карбоновые кислоты обладают свойствами, характерными для минеральных кислот. Они реагируют с активными металлами, основными оксидами, основаниями, солями слабых кислот.



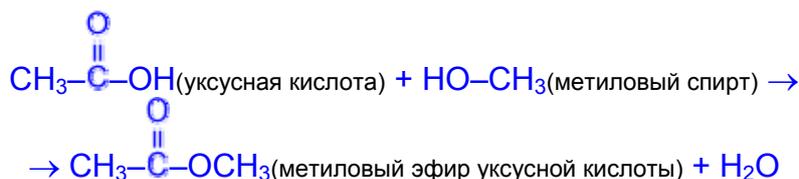
Карбоновые кислоты слабее многих сильных минеральных кислот (HCl , H_2SO_4 и т.д.) и поэтому вытесняются ими из солей:



3. Образование функциональных производных:

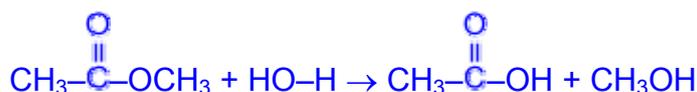
- а. при взаимодействии со спиртами (в присутствии концентрированной H_2SO_4) образуются сложные эфиры. Образование сложных эфиров при взаимодействии кислоты и спирта в присутствии минеральных кислот называется реакцией этерификации (ester с латинского "эфир").

Данную реакцию рассмотрим на примере образования метилового эфира уксусной кислоты из уксусной кислоты и метилового спирта:

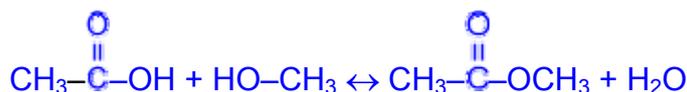


Общая формула сложных эфиров $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OR}'$ где R и R' – углеводородные радикалы: в сложных эфирах муравьиной кислоты – формиатах $-\text{R}=\text{H}$.

Обратной реакцией является гидролиз (омыление) сложного эфира:



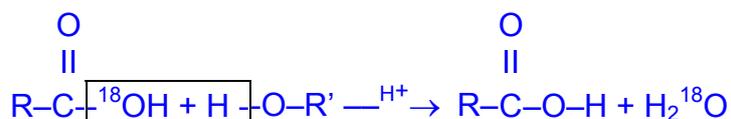
Как видно, процесс этерификации обратимый:



поэтому при наступлении химического равновесия в реакционной смеси будут находиться как исходные, так и конечные вещества.

Катализатор (ионы водорода) – одинаково ускоряют прямую и обратную реакции, то есть достижение равновесия. Чтобы сдвинуть равновесие в сторону образования эфира, следует брать в избытке исходные кислоту или спирт, или удалять один из продуктов реакции из сферы взаимодействия – например, отгоняя эфир или связывая воду водоотнимающими средствами.

Методом "меченых атомов" с помощью тяжёлого изотопа кислорода показано, что вода при этерификации образуется за счёт атома водорода спирта и гидроксила кислоты:



Учитывая этот факт, предложен следующий механизм реакции этерификации.

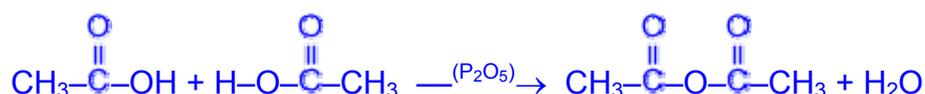
Кислород карбонильной группы кислоты захватывает протон, образуя оксониевый катион (I), который находится в равновесии с карбокатионом (II).

Молекула спирта атакует далее карбокатион (II), присоединяется к нему за счёт неподелённой пары электронов кислородного атома и образует оксониевый катион (III), который находится в равновесии с оксониевым катионом (IV).

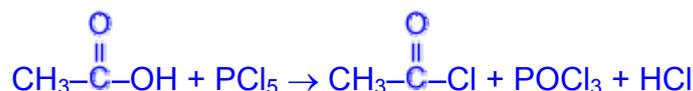
От катиона (IV) отщепляется молекула воды, в результате чего образуется карбокатион (V), который находится в равновесии с оксониевым катионом (VI).

Оксониевый катион (VI) выбрасывает протон, являющийся катализатором реакции, приводя к молекуле конечного продукта – сложному эфиру.

- б. при воздействии водоотнимающих реагентов в результате межмолекулярной дегидратации образуются **ангидриды**

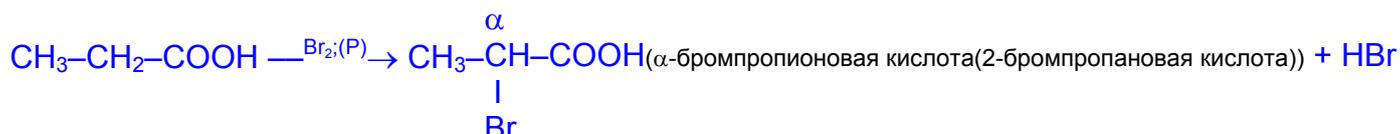


с. при обработке карбоновых кислот пятихлористым фосфором получают **хлорангидриды**



Гидролиз всех функциональных производных карбоновых кислот (ангидридов, хлорангидридов, сложных эфиров и др.) приводит в кислой среде к исходным карбоновым кислотам, а в щелочной среде – к их солям.

4. **Галогенирование.** При действии галогенов (в присутствии красного фосфора) образуются α -галогензамещённые кислоты:



α - Галогензамещённые кислоты – более сильные кислоты, чем карбоновые, за счёт -I эффекта атома галогена.

Применение

Муравьиная кислота – в медицине, в пчеловодстве, в органическом синтезе, при получении растворителей и консервантов; в качестве сильного восстановителя.

Уксусная кислота – в пищевой и химической промышленности (производство ацетилцеллюлозы, из которой получают ацетатное волокно, органическое стекло, киноплёнку; для синтеза красителей, медикаментов и сложных эфиров).

Масляная кислота – для получения ароматизирующих добавок, пластификаторов и флотореагентов.

Щавелевая кислота – в металлургической промышленности (удаление окалины).

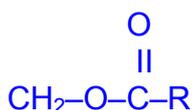
Стеариновая $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ и **пальмитиновая кислота** $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$ – в качестве поверхностно-активных веществ, смазочных материалов в металлообработке.

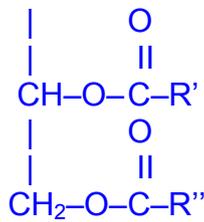
Олеиновая кислота $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$ – флотореагент и собиратель при обогащении руд цветных металлов.

↑ [КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ](#)

ЖИРЫ

Главной составной частью растительных и животных жиров являются сложные эфиры глицерина и высших жирных кислот (предельных – $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$ пальмитиновой, $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ – стеариновой; непредельных $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$ – олеиновой; $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$ – линолевой; $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{COOH}$ – линоленовой).

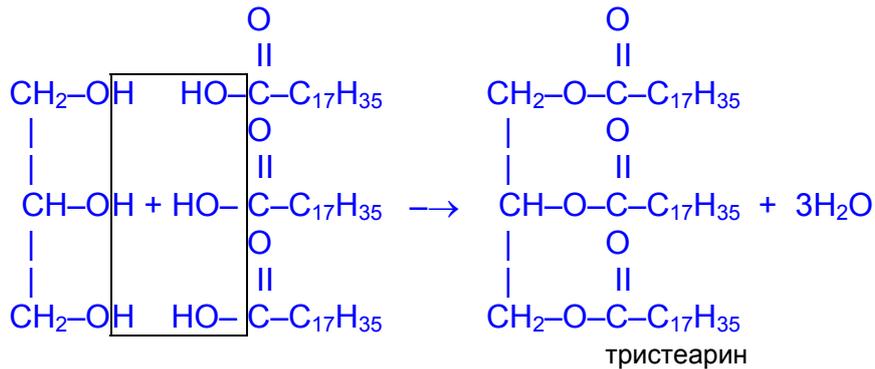




Физические свойства

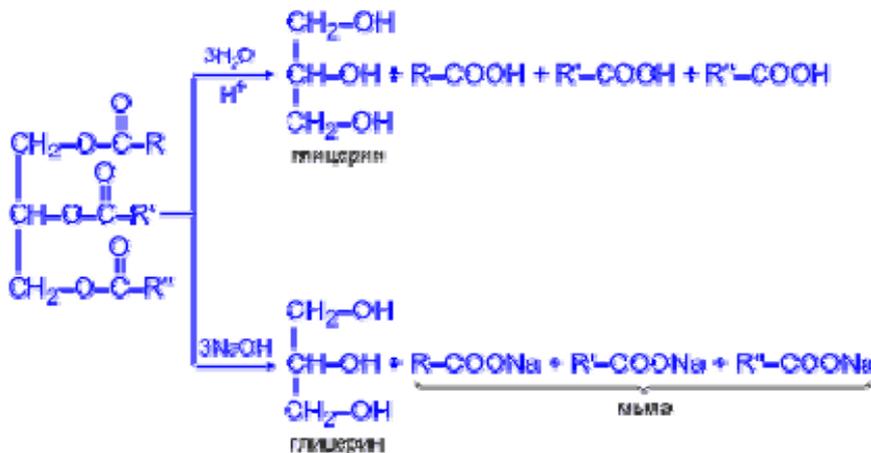
Жиры, образованные предельными кислотами – твёрдые вещества, а непредельными – жидкие. Все жиры очень плохо растворимы в воде.

Первый синтез жира осуществил Бертло (1854 г.) при нагревании глицерина и стеариновой кислоты:



Химические свойства

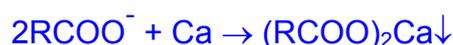
1. Гидролиз (омыление) в кислой или в щелочной среде, или под действием ферментов:



В щелочной среде образуются мыла – соли высших жирных кислот (натриевые – твёрдые, калиевые – жидкие).

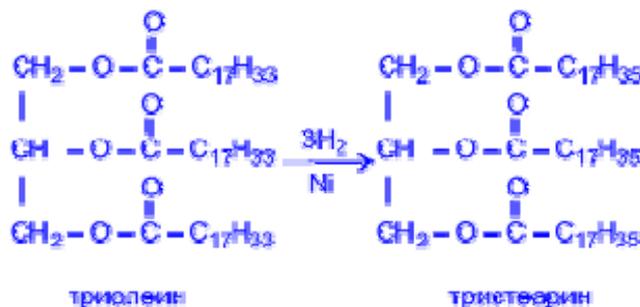
Все загрязнения гидрофобны, вода их плохо смачивает, поэтому стирать в чистой воде малоэффективно. Молекула кислотного остатка состоит из двух частей: радикала R , который выталкивается водой, и группы $-\text{COO}^-$, которая полярна, гидрофильна и легко прилипает к частицам загрязнения. В мыльном растворе вода, выталкивая из своей среды углеводородные радикалы удаляет вместе с ними и группу $-\text{COO}^-$, которая адсорбирована на поверхности загрязняющей частицы, и тем самым загрязнение удаляется вместе с кислотным остатком.

Обычное мыло плохо стирает в жёсткой воде и совсем не стирает в морской воде, так как содержащиеся в ней ионы кальция и магния дают с высшими кислотами нерастворимые в воде соли:



В современных моющих средствах часто используют натриевые соли высших алкилсульфоокислот, которые не связываются ионами Ca в нерастворимые соли.

2. Гидрирование (гидрогенизация) – процесс присоединения водорода к остаткам непредельных кислот, входящих в состав жира. При этом остатки непредельных кислот переходят в остатки предельных, и жидкие растительные жиры превращаются в твёрдые (маргарин).



3. Количественной характеристикой степени ненасыщенности жиров служит йодное число, показывающее сколько г йода может присоединиться по двойным связям к 100 г жира. При контакте с воздухом происходит прогоркание жиров, в основе которого лежит окисление по двойным связям (образуются альдегиды и кислоты с короткой цепью) и гидролиз под действием микроорганизмов.

КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ

КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

Органические соединения, молекулы которых содержат карбонильную группу >C=O , называются карбонильными соединениями. В зависимости от характера связанных с карбонильной группой заместителей карбонильные соединения делятся на альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты и их функциональные производные.

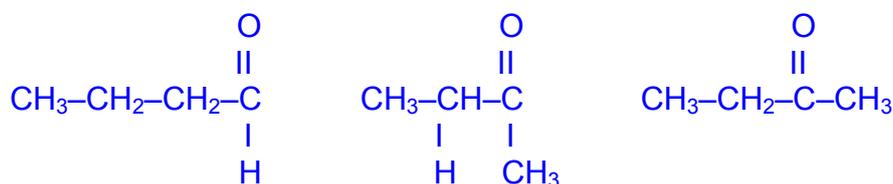
АЛЬДЕГИДЫ

Альдегидами называются органические соединения, содержащие карбонильную группу, в которой атом углерода связан с радикалом и одним атомом водорода, то есть общая формула

альдегидов $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$. Исключение составляет муравьиный альдегид $\text{H}-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$, в котором, как видно, $\text{R}=\text{H}$.

Изомерия

Для альдегидов характерна изомерия углеводородного радикала, который может иметь как нормальную (неразветвленную) цепь, так и разветвленную, а также межклассовая изомерия с кетонами. Например,



масляный альдегид
или бутаналь

изомасляный
альдегид или
2-метил-пропаналь

метилэтилкетон или
бутанон -2

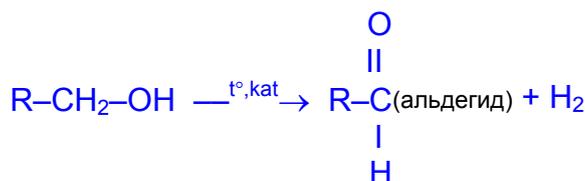
Получение

1. Наиболее часто применяющимися способами получения альдегидов являются окисление и каталитическое дегидрирование первичных спиртов.

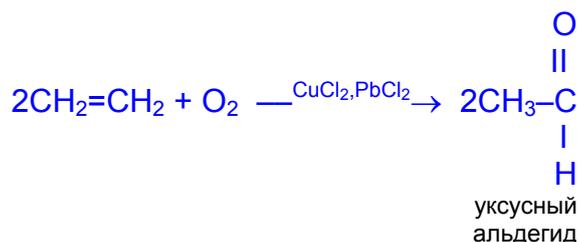
a) Окисление первичных спиртов.

Как видно, при дальнейшем окислении образуются кислоты. Эти реакции приводились уже при рассмотрении химических свойств спиртов.

b) Дегидрирование первичных спиртов. Реакцию проводят, пропуская пары спирта над нагретым до 200-300°C катализатором, в качестве которого используются медь, никель, кобальт и др.



2. Разработан метод получения уксусного альдегида окислением этилена кислородом воздуха в присутствии солей меди и палладия.

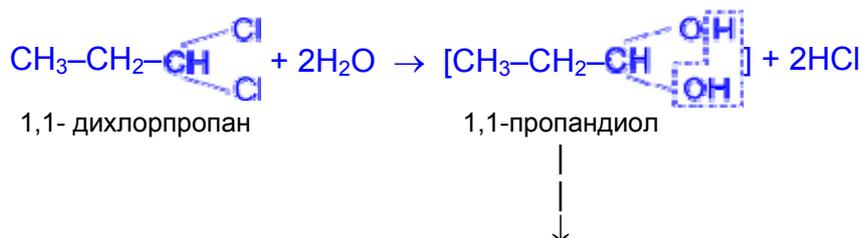


3. Уксусный альдегид получают гидратацией ацетилена по реакции Кучерова.



Подробно реакция Кучерова уже рассматривалась при изучении химических свойств ацетиленовых углеводородов.

4. Альдегиды получают гидролизом дигалогенопроизводных углеводородов, однако только тех, у которых оба атома галогена расположены у одного из концевых атомов углерода.





При действии воды на дигалогеналкил в щелочной или кислой среде реакция его гидролиза проходит стадию образования двухатомного спирта, содержащего две гидроксильных группы у одного атома углерода.

Такие спирты вследствие своей неустойчивости в момент образования теряют воду и образуют альдегиды.

Физические свойства

Простейший альдегид – муравьиный – газ с весьма резким запахом. Другие низшие альдегиды – жидкости, хорошо растворимые в воде. Альдегиды обладают удушливым запахом, который при многократном разведении становится приятным, напоминая запах плодов. Альдегиды кипят при более низкой температуре, чем спирты с тем же числом углеродных атомов. Это связано с отсутствием в альдегидах водородных связей. В то же время температура кипения альдегидов выше, чем у соответствующих по молекулярной массе углеводородов, что связано с высокой полярностью альдегидов.

Физические свойства некоторых альдегидов представлены в таблице.

Таблица. Физические свойства некоторых альдегидов

Название	Формула	t°кип., °C	t°пл., °C	d ₄ ²⁰
Муравьиный альдегид	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H-C} \\ \\ \text{H} \end{array}$	-92,0	-21,0	0,815 (при 20°C)
Уксусный альдегид	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{-C} \\ \\ \text{H} \end{array}$	-123,5	21,0	0,780
Пропионовый альдегид	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C} \\ \\ \text{H} \end{array}$	-102,0	48,8	0,807
Масляный альдегид	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C} \\ \\ \text{H} \end{array}$	-99,0	75,7	0,817
Изомасляный альдегид	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{-CH-C} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{H} \end{array}$	-65,9	64,0	0,794

Химические свойства

Альдегиды характеризуются высокой реакционной способностью. Большая часть их реакций обусловлена наличием карбонильной группы. Атом углерода в карбонильной группе находится в состоянии sp^2 -гибридизации и образует три σ -связи (одна из них – связь C–O), которые расположены в одной плоскости под углом 120° друг к другу.

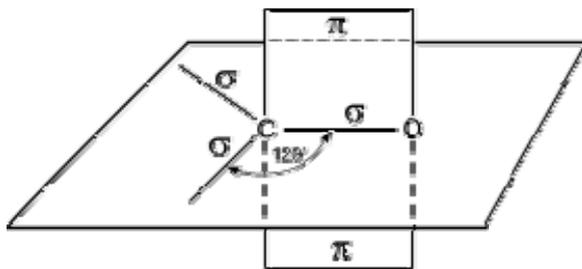


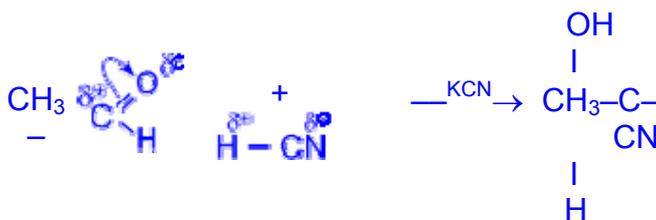
Схема строения карбонильной группы

Двойная связь карбонильной группы по физической природе сходна с двойной связью между углеродными атомами, т. е. это сочетание σ - и π -связей, последняя из которых образована р-электронами атомов углерода и кислорода. Ввиду большей электроотрицательности атома кислорода по сравнению с атомом углерода, связь C=O сильно поляризована за счет смещения электронной плотности π -связи к атому кислорода, в результате чего на атоме кислорода возникает частичный отрицательный (δ^-), а на атоме углерода – частичный

положительный (δ^+) заряды: $\text{>C}=\text{O}^{\delta-}$

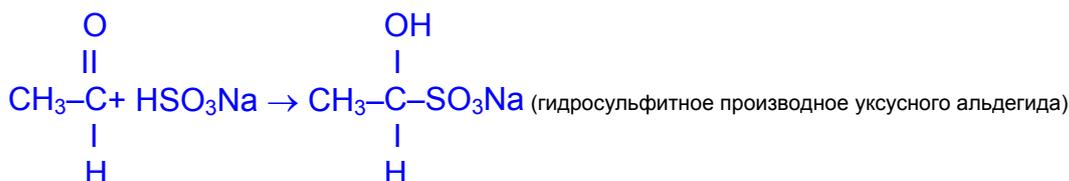
Благодаря поляризации атом углерода карбонильной группы обладает электрофильными свойствами и способен реагировать с нуклеофильными реагентами. Важнейшими реакциями альдегидов являются реакции нуклеофильного присоединения по двойной связи карбонильной группы.

1. Одной из типичных реакций нуклеофильного присоединения альдегидов является **присоединение синильной (циановодородной) кислоты**, приводящее к образованию α -оксинитрилов.

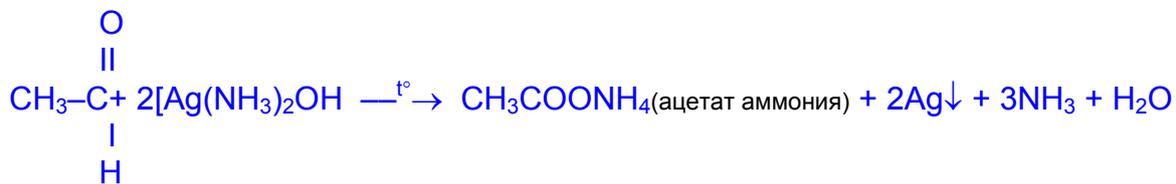


Эта реакция используется для удлинения углеродной цепи и получения α -оксикислот.

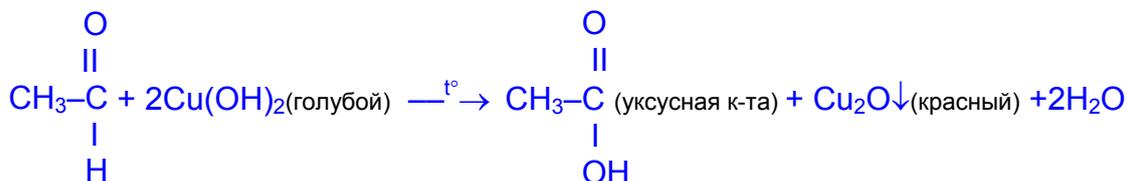
2. **Присоединение гидросульфита натрия** дает кристаллические вещества, обычно называемые гидросульфитными производными альдегидов.



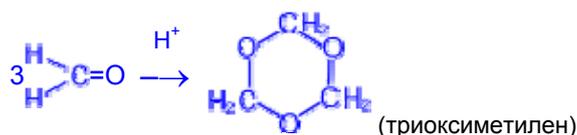
Упомянутые производные легко гидролизуются в любых средах, приводя к исходному карбонильному соединению. Так, при нагревании с раствором соды гидросульфитного производного уксусного альдегида образуется собственно уксусный альдегид.



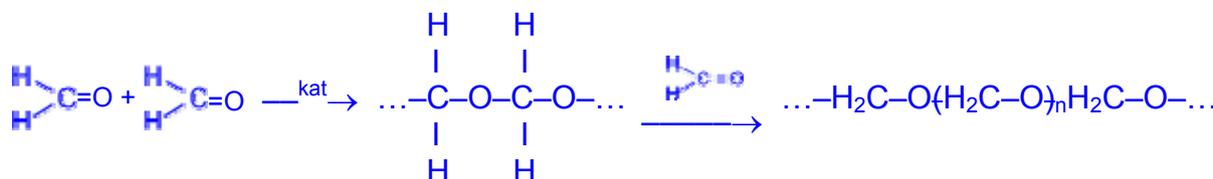
b) еще одной характерной реакцией является окисление альдегидов гидроксидом меди (II).



При нагревании голубого гидроксида меди (II) с раствором уксусного альдегида выпадает красный осадок оксида меди (I). При этом уксусный альдегид окисляется до уксусной кислоты, а медь со степенью окисления +2 восстанавливается до меди со степенью окисления +1. Муравьиный альдегид (формальдегид) занимает особое место в ряду альдегидов. В связи с отсутствием у муравьиного альдегида радикала, ему присущи некоторые специфические свойства. Окисление формальдегида, например, осуществляется до двуокиси углерода CO_2 . Формальдегид легко полимеризуется с образованием циклических и линейных полимеров. Так, в кислой среде он образует циклический тример – триоксиметилен.



Сухой газообразный формальдегид в присутствии катализаторов образует высокомолекулярный полиформальдегид. Полимеризация формальдегида напоминает полимеризацию алкенов.



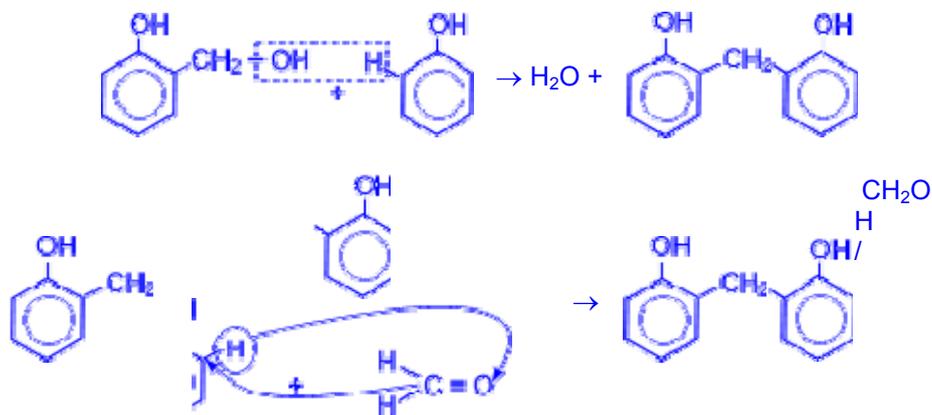
В водных растворах формальдегид образует полимер, называемый параформом.



Особое практическое значение имеет реакция поликонденсации формальдегида с фенолом с образованием фенолформальдегидных смол. При действии щелочных или кислых катализаторов на смесь фенола и формальдегида конденсация идет в орто- и пара-положениях.

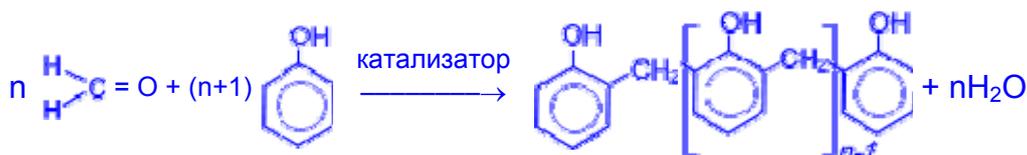


Рост молекулы за счет конденсации фенола с формальдегидом осуществляется при нормальной температуре в линейном направлении.



и т. д.

Суммарно реакцию поликонденсации фенола с формальдегидом можно изобразить следующим образом:



Фенолформальдегидные смолы – первенцы промышленных синтетических смол, их производство под названием "бакелит" впервые начато в 1909 году. Фенолформальдегидные смолы используются в производстве различных пластмасс. В сочетании с различными наполнителями такие пластмассы называются фенопластами. Кроме того, фенолформальдегидные смолы применяются при изготовлении различных клеев и лаков, термоизоляционных материалов, древесных пластиков, литейных форм и др.

Применение

Уже много упомянуто о применении формальдегида. Кроме того, он используется для получения карбамидных смол при взаимодействии с мочевиной, на основе которых производятся пластмассы, необходимые для нужд электротехники. Растворы формальдегида (формалин) используются в кожевенной промышленности для дубления кож, для дезинфекции зерно- и овощехранилищ, теплиц, парников, для протравливания семян перед посевом, для хранения анатомических препаратов, а также в производстве некоторых лекарственных препаратов.

Уксусный альдегид является исходным сырьем для получения в промышленном масштабе уксусной кислоты, уксусного ангидрида, этилового спирта, этилацетата и других ценных продуктов, а при конденсации с аминами и фенолами – различных синтетических смол.

КЕТОНЫ

Кетонами называются соединения, в молекуле которых карбонильная группа связана с двумя углеводородными радикалами. Общая формула кетонов $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}'$, где R может совпадать с R'.

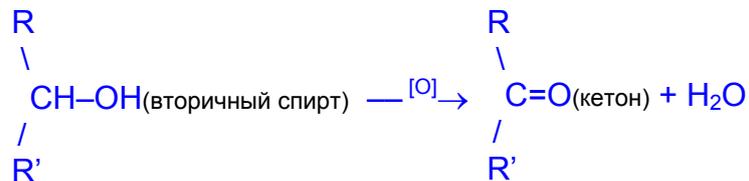
Изомерия

Для кетонов характерна изомерия углеводородных радикалов, изомерия положения карбонильной группы и межклассовая изомерия с альдегидами.

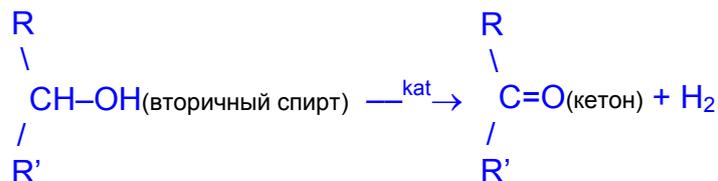
Получение

Почти все способы получения, приведенные ранее для альдегидов (см. "[Альдегиды. Получение](#)"), применимы и для кетонов.

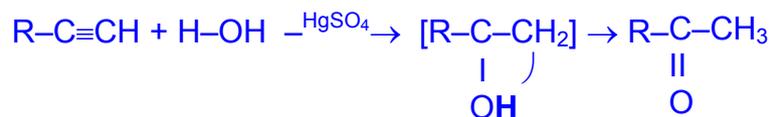
1. Окисление вторичных спиртов.



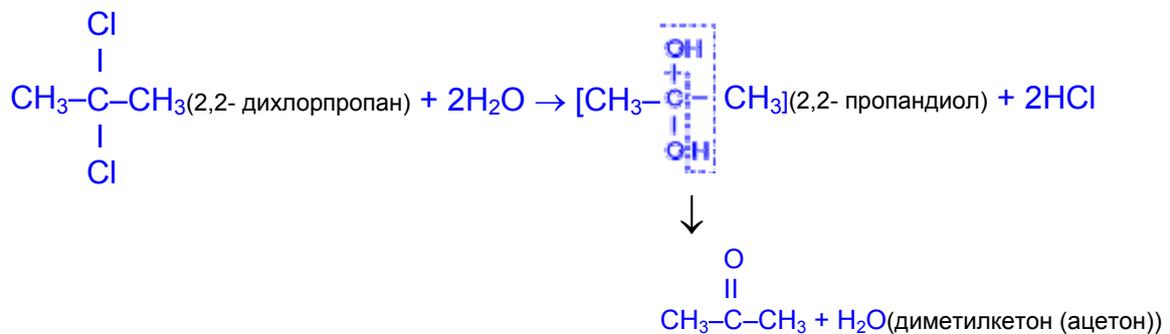
2. Дегидрирование вторичных спиртов.



3. Гидратация гомологов ацетилена (реакция Кучерова).



4. Гидролиз дигалогенопроизводных углеводородов, содержащих оба атома галогена у одного из средних в цепи углеродных атомов.



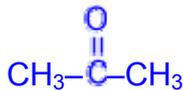
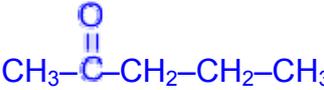
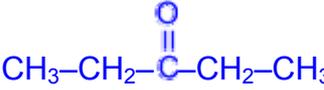
5. Кетоны получают, кроме того, пиролизом кальциевых солей карбоновых кислот при их нагревании.



Физические свойства

Низшие кетоны – жидкости, легко растворимые в воде. В основном, кетоны обладают приятным запахом, напоминающим запах цветов. Как и альдегиды, кетоны кипят при более низкой температуре, чем соответствующие спирты, однако выше, чем углеводороды. Физические свойства некоторых кетонов представлены в таблице.

Таблица. Физические свойства некоторых кетонов

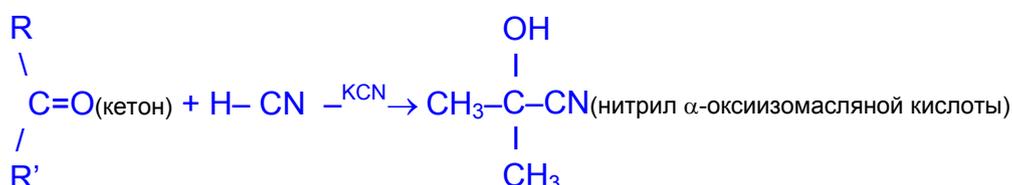
Название	Формула	t°пл., °C	t°кип., °C	d ₄ ²⁰
Ацетон (диметилкетон)		-95,35	56,2	0,790
Метилэтилкетон		-86,4	79,6	0,805
Метилпропилкетон		-77,8	101,7	0,809
Диэтилкетон		-42,0	102,7	0,816

Химические свойства

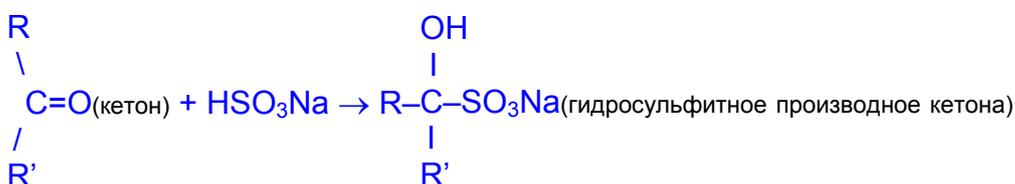
Как и альдегиды, кетоны характеризуются высокой реакционной способностью. Химическая активность альдегидов и кетонов тем выше, чем больше положительный заряд на атоме углерода карбонильной группы. Радикалы, увеличивающие этот положительный заряд, резко повышают реакционную способность альдегидов и кетонов, а радикалы, уменьшающие положительный заряд, оказывают противоположное действие. В кетонах две алкильные группы являются электронодонорными, откуда становится понятным, почему кетоны менее активны в реакциях нуклеофильного присоединения по сравнению с альдегидами.

Примеры реакций этого типа для альдегидов подробно рассмотрены ранее (см. ["Альдегиды. Химические свойства"](#)), поэтому, приводя некоторые примеры реакций нуклеофильного присоединения по карбонильной группе кетонов, уделим внимание лишь отличиям их химических свойств от альдегидов.

1. Присоединение синильной кислоты.

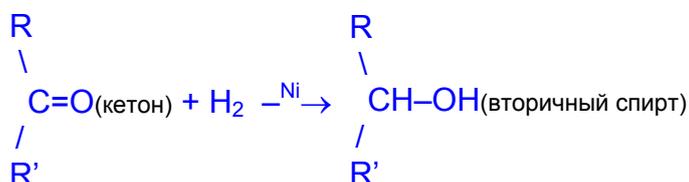


2. Присоединение гидросульфита натрия.

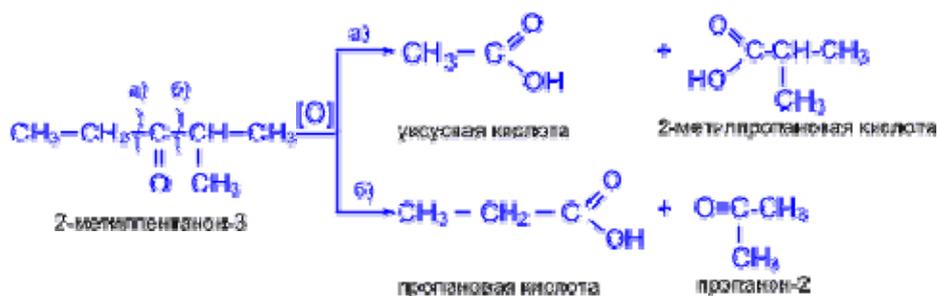


Следует отметить, что в реакцию с гидросульфитом натрия вступают только метилкетоны, т. е. кетоны, имеющие группировку CH_3 .

- По сравнению с альдегидами для кетонов не характерны реакции со спиртами.
- Присоединение водорода.** Присоединение водорода к кетонам приводит к образованию вторичных спиртов.



- Кетоны окисляются значительно труднее, чем альдегиды. Кислород воздуха и слабые окислители не окисляют кетоны. Кетоны не дают реакции "серебряного зеркала" и не реагируют с гидроксидом меди (II). При действии сильных окислителей в жестких условиях углеродная цепь молекулы кетона разрушается рядом с карбонильной группой и образуются кислоты (иногда кетоны в зависимости от строения исходного кетона) с меньшим числом атомов углерода.



Применение

Наиболее широкое промышленное применение имеет простейший представитель кетонов – ацетон. Ацетон является ценным растворителем, используемым в лакокрасочной промышленности, в производстве искусственного шелка, киноплёнки, бездымного пороха. Он служит также исходным сырьем при производстве метакриловой кислоты, метилметакрилата (производство небьющегося органического стекла), метилизобутилкетона и др.

АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ (АМИНЫ)

Амины - производные аммиака, полученные замещением атомов водорода на углеводородные радикалы.

В зависимости от числа радикалов различают

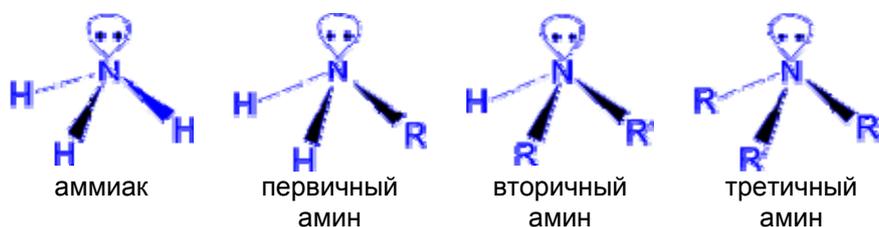
первичные ($R-NH_2$),

вторичные ($R-NH-R'$) и

третичные ($R-N-R''$) амины.

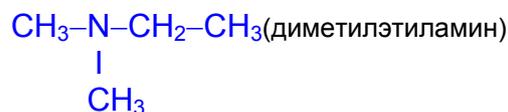
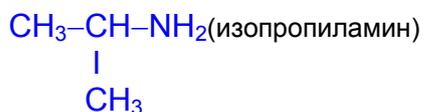


Атом азота в NH_3 и аминах находится в состоянии sp^3 -гибридизации. Три такие орбитали перекрываются с $1s$ -орбиталями атомов водорода или sp^3 -орбиталями атома углерода радикала, дают три σ -связи, а четвертая sp^3 -орбиталь занята свободной электронной парой атома азота.



Номенклатура

При составлении названия перечисляют радикалы с добавлением окончания "-амин":



Изомерия

1. Изомерия углеродного скелета (начиная с бутиламина).
2. Изомерия положения аминогруппы (начиная с пропиламина).

Физические свойства

Метиламин, диметиламин и триметиламин – газы; средние члены алифатического ряда – жидкости; высшие – твердые вещества. Низшие амины хорошо растворимы в воде и имеют резкий запах. С увеличением молекулярной массы увеличиваются t° кип. и t° пл.; уменьшается растворимость в воде.

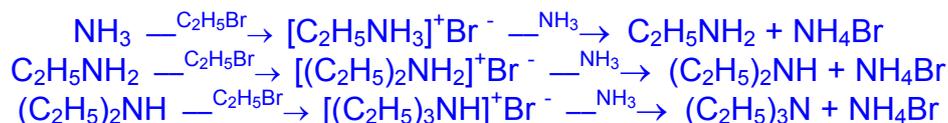
Физические свойства некоторых аминов представлены в таблице.

Таблица. Физические свойства некоторых аминов

Название амина	Формула	d_4^{20}	t° пл., °C	t° кип., °C	K_b (H ₂ O; 25°C)
Аммиак	NH ₃	0,68 в жид.сост.	-77,7	-33	$1,8 \cdot 10^{-5}$
Метиламин	CH ₃ -NH ₂	0,66 в жид.сост.	-92,5	-6,5	$4,4 \cdot 10^{-4}$
Этиламин	CH ₃ -CH ₂ -NH ₂	0,68	-81,5	+16,5	$5,6 \cdot 10^{-4}$
Диметиламин	CH ₃ -NH-CH ₃	0,68	-96	+7,4	$9,0 \cdot 10^{-4}$
Пропиламин	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -NH ₂	0,72	-83	+50	$5,7 \cdot 10^{-4}$
Диэтиламин	(CH ₃ -CH ₂) ₂ NH	0,70	-50	+55,5	$9,6 \cdot 10^{-4}$
Триэтиламин	(CH ₃ -CH ₂) ₃ N	0,71	-115	+89,5	$4,4 \cdot 10^{-4}$
Циклогексиламин	 -NH ₂	0,87	-18	+134	$4,4 \cdot 10^{-4}$
Этилендиамин	H ₂ N-CH ₂ -CH ₂ -NH ₂	0,90	+8,5	+116	$8,5 \cdot 10^{-5}$
Анилин	 -NH ₂	1,02	-6	+184	$3,8 \cdot 10^{-10}$
п – Толуидин	CH ₃  -NH ₂	1,05	+44	+200	$1,4 \cdot 10^{-9}$
о – Толуидин	 -NH ₂ CH ₃	0,99	-24	+200	$2,4 \cdot 10^{-10}$
м – Толуидин	CH ₃  -NH ₂	0,99	-31	+203	$4,9 \cdot 10^{-10}$
п - Нитроанилин	NO ₂  -NH ₂	1,48	+147,5	+331	$1,3 \cdot 10^{-12}$

Получение

1. **Нагревание аммиака с алкилгалогенидами** (реакция Гофмана) приводит к образованию смеси солей первичных, вторичных и третичных аминов, которые дегидрогалогенизируются под действием аммиака или оснований.



Смеси аминов разделяют перегонкой, используя большие различия в температурах кипения. Алкилировать аммиак можно также спиртами (Al₂O₃; 300°C).

2. **Восстановление нитросоединений** обычно используют для получения первичных аминов ароматического ряда (реакция Зинина).



Атомарный водород образуется в момент выделения в результате реакции цинка (или алюминия) с кислотой или щелочью.

Химические свойства

1. **Основность аминов** обусловлена способностью атома азота присоединять протон к неподеленной паре электронов с образованием катиона аммониевого типа. Основность аминов измеряется константой равновесия реакции гидратации:

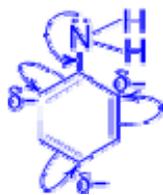


$$K_b = \frac{[\text{RN}^+\text{H}_3][\text{OH}^-]}{[\text{RNH}_2]}$$

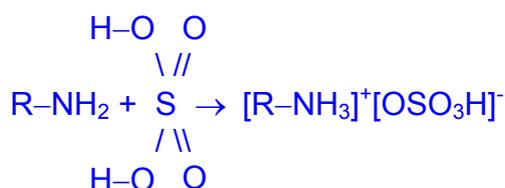
При этом наблюдается щелочная среда водного раствора. Основность амина тем выше, чем больше электронная плотность на атоме азота.

Благодаря донорному влиянию (+ I- эффекту) алкильной группы алкиламины имеют большую плотность электронов на атоме азота, чем аммиак и, следовательно, большую основность (см. значения K_b в таблице).

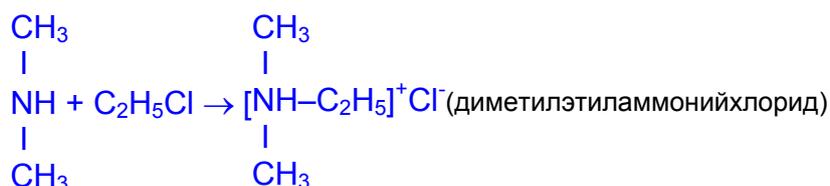
Ароматические амины (анилин, толуидины и др.) вследствие сопряжения неподеленной пары электронов атома азота с π -электронами бензольного ядра являются более слабыми основаниями, чем аммиак и алифатические амины.



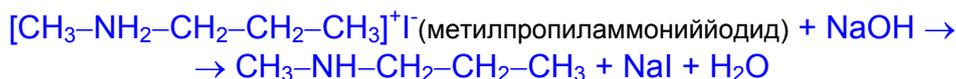
Амины реагируют с минеральными кислотами образуя соли аммониевого типа:



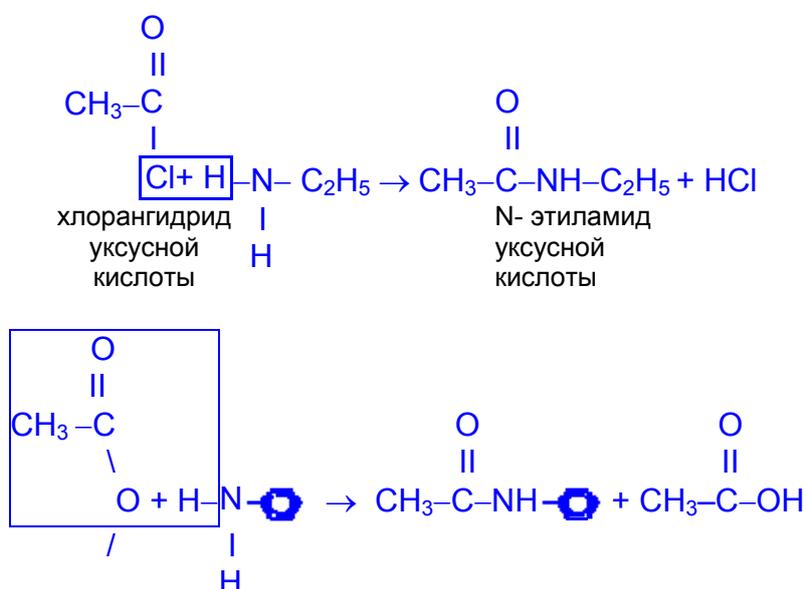
2. **Алкилирование аминов** галогеналканами приводит к солям аммония.

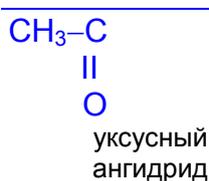


Под действием щелочей эти соли разлагаются до соответствующих аминов, например:



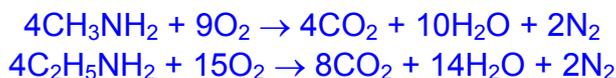
3. **Ацилирование аминов** производными карбоновых кислот (галогенангидридами, ангидридами) дает N-замещенные амиды:





N- фениламид
уксусной кислот
(ацетанилид)

4. **Горение.** Амины сгорают в кислороде, образуя азот, углекислый газ и воду.



5. Аминогруппа оказывает существенное влияние на бензольное кольцо, вызывая увеличение подвижности водородных атомов по сравнению с бензолом, причем, вследствие сопряжения неподеленной электронной пары с π - электронной ароматической системой, увеличивается электронная плотность в орто- и пара- положениях.

При нитровании и бромировании анилин легко образует 2, 4, 6 - тризамещенные продукты реакции.

По той же причине анилин легко окисляется. На воздухе анилин буреет; при действии других окислителей образует вещества разнообразной окраски. С хлорной известью CaOCl_2 дает характерное фиолетовое окрашивание. Это одна из наиболее чувствительных качественных реакции на анилин.

Окислением анилина хромовой смесью ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$) получают краситель для ткани "Анилиновый черный".

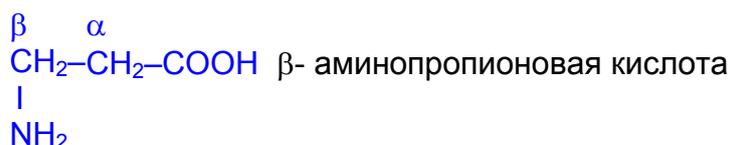
Применение

Амины используют при получении лекарственных веществ, красителей и исходных продуктов для органического синтеза. Гексаметилендиамин при поликонденсации с адипиновой кислотой дает полиамидные волокна.

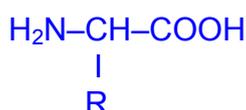
АМИНОКИСЛОТЫ. ПЕПТИДЫ. БЕЛКИ

Аминокислотами называются карбоновые кислоты, в углеводородном радикале которых один или несколько атомов водорода замещены аминогруппами. В зависимости от взаимного расположения карбоксильной и аминогрупп различают α -, β -, γ - и т.д. аминокислоты.

Например,



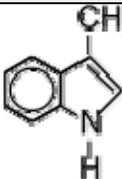
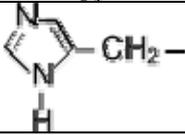
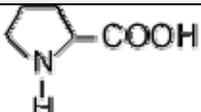
Чаще всего термин "аминокислота" применяют для обозначения карбоновых кислот, аминогруппа которых находится в α - положении, т.е. для α - аминокислот. Общую формулу α -аминокислот можно представить следующим образом:



В зависимости от природы радикала (**R**) – аминокислоты делятся на алифатические, ароматические и гетероциклические.

В таблице представлены важнейшие - аминокислоты, входящие в состав белков.

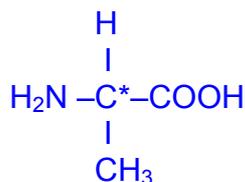
Таблица. Важнейшие α- аминокислоты

Аминокислота	Сокращенное (трехбуквенное) название аминокислотного остатка в макромолекулах пептидов и белков.	Строение R
Алифатические		
Глицин	Gly	H–
Аланин	Ala	CH ₃ –
Валин*	Val	(CH ₃) ₂ CH–
Лейцин*	Leu	(CH ₃) ₂ CH–CH ₂ –
Изолейцин*	Ile	CH ₃ –CH ₂ –CH– CH ₃
Содержащие OH– группу		
Серин	Ser	HO–CH ₂ –
Треонин*	Thr	CH ₃ –CH(OH)–
Содержащие COOH– группу		
Аспарагиновая	Asp	HOOC–CH ₂ –
Глутаминовая	Glu	HOOC–CH ₂ –CH ₂ –
Содержащие NH ₂ CO– группу		
Аспарагин	Asn	NH ₂ CO–CH ₂ –
Глутамин	Gln	NH ₂ CO–CH ₂ –CH ₂ –
Содержащие NH ₂ – группу		
Лизин*	Lys	NH ₂ –(CH ₂) ₃ –CH ₂ –
Аргинин	Arg	NH ₂ –C–NH–(CH ₂) ₂ –CH ₂ – NH
Серусодержащие		
Цистеин	Cys	HS–CH ₂ –
Метионин*	Met	CH ₃ –S–CH ₂ –CH ₂ –
Ароматические		
Фенилаланин*	Phe	 –CH ₂ –
Тирозин	Tyr	 –CH ₂ –
Гетероциклические		
Триптофан*	Trp	 –CH ₂ –
Гистидин	His	 –CH ₂ –
Иминокислота		
Пролин	Pro	 –COOH

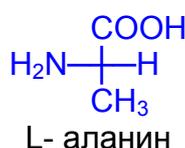
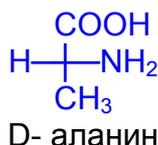
*Незаменимые α- аминокислоты

Изомерия

Наряду с изомерией, обусловленной строением углеродного скелета и положением функциональных групп, для α -аминокислот характерна оптическая (зеркальная) изомерия. Все α -аминокислоты, кроме глицина, оптически активны. Например, аланин имеет один асимметрический атом углерода (отмечен звездочкой),



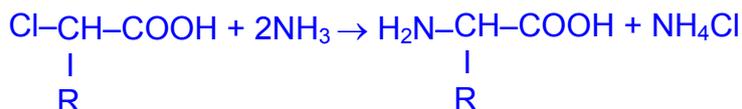
а значит, существует в виде оптически активных энантиомеров:



Все природные α -аминокислоты относятся к L-ряду.

Получение

- 1) Важнейший источник аминокислот – природные белки, при гидролизе которых образуются смеси α -аминокислот. Разделение этой смеси – довольно сложная задача, однако по обыкновению одна или две аминокислоты образуются в значительно больших количествах, чем все другие, и их удается выделить достаточно просто.
- 2) Синтез аминокислот из галогенозамещенных кислот действием аммиака



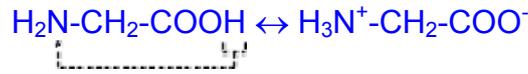
- 3) Микробиологический синтез. Известны микроорганизмы, которые в процессе жизнедеятельности продуцируют α -аминокислоты белков.

Физические свойства

Аминокислоты представляют собой кристаллические вещества с высокими (выше 250°C) температурами плавления, которые мало отличаются у индивидуальных аминокислот и поэтому нехарактерны. Плавление сопровождается разложением вещества. Аминокислоты хорошо растворимы в воде и нерастворимы в органических растворителях, чем они похожи на неорганические соединения. Многие аминокислоты обладают сладким вкусом.

Химические свойства

- 1) Некоторые свойства аминокислот, в частности высокая температура плавления, объясняется своеобразным их строением. Кислотная ($-\text{COOH}$) и основная ($-\text{NH}_2$) группы в молекуле аминокислоты взаимодействуют друг с другом, образуя внутренние соли (биполярные ионы). Например, для глицина



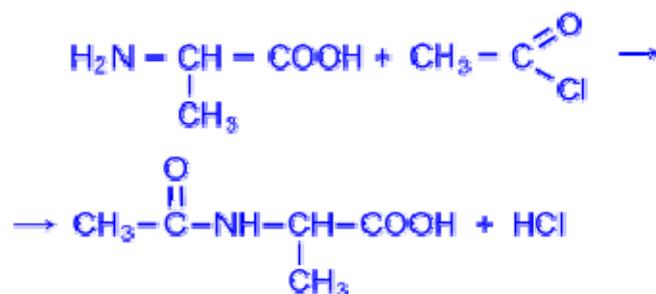
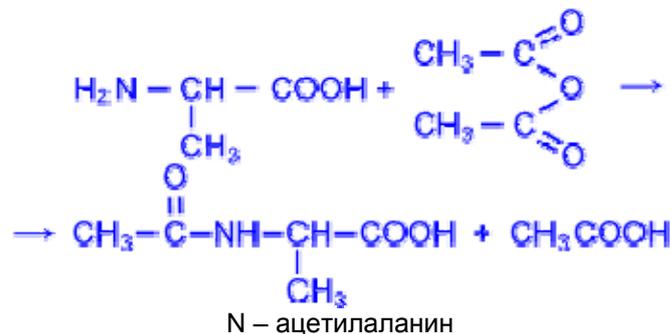
- 2) Вследствие наличия в молекулах аминокислот функциональных групп кислотного и основного характера α -аминокислоты являются амфотерными соединениями, т.е. они образуют соли как с кислотами, так и со щелочами.



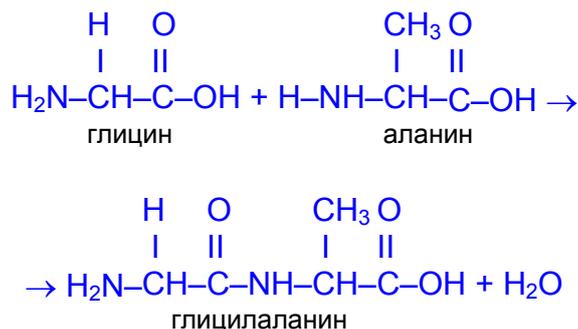
- 3) В реакции со спиртами образуются сложные эфиры.



- 4) α -Аминокислоты можно ацилировать, в частности, ацетилировать, действуя уксусным ангидридом или хлористым ацетилом. В результате образуются N-ацильные производные α -аминокислот (символ "N" означает, что ацил связан с атомом азота).



- 5) α - Аминокислоты вступают друг с другом в реакцию поликонденсации, приводя к амидам кислот. Продукты такой конденсации называются пептидами. При взаимодействии двух аминокислот образуется дипептид:



При конденсации трех аминокислот образуется трипептид и т.д.

Связь $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -\text{C}-\text{NH} \end{array}$ – называется пептидной связью.

Пептиды. Белки

Пептиды и белки представляют собой высокомолекулярные органические соединения, построенные из остатков α - аминокислот, соединенных между собой пептидными связями.

Ни один из известных нам живых организмов не обходится без белков. Белки служат питательными веществами, они регулируют обмен веществ, исполняя роль ферментов – катализаторов обмена веществ, способствуют переносу кислорода по всему организму и его поглощению, играют важную роль в функционировании нервной системы, являются механической основой мышечного сокращения, участвуют в передаче генетической информации и т.д. Как видно, функции белков в природе универсальны. Белки входят в состав мозга, внутренних органов, костей, кожи, волосяного покрова и т.д. Основным источником α -аминокислот для живого организма служат пищевые белки, которые в результате ферментативного гидролиза в желудочно-кишечном тракте дают α -аминокислоты. Многие α -аминокислоты синтезируются в организме, а некоторые необходимые для синтеза белков α -аминокислоты не синтезируются в организме и должны поступать извне. Такие аминокислоты называются незаменимыми. К ним относятся валин, лейцин, треонин, метионин, триптофан и др. (см.таблицу). При некоторых заболеваниях человека перечень незаменимых аминокислот расширяется.

Пептиды и белки различают в зависимости от величины молекулярной массы. Условно считают, что пептиды содержат в молекуле до 100 (соответствует молекулярной массе до 10000), а белки - свыше 100 аминокислотных остатков (молекулярная масса от 10000 до нескольких миллионов). При этом в пептидах различают олигопептиды, содержащие в цепи не более 10 аминокислотных остатков, и полипептиды, содержащие до 100 аминокислотных остатков.

Конструкция полипептидной цепи одинакова для всего многообразия пептидов и белков. Эта цепь имеет неразветвленное строение и состоит из чередующихся метиновых (CH) и пептидных (CONH) групп. Различия такой цепи заключаются в боковых радикалах, связанных с метиновой группой, и характеризующих ту или иную аминокислоту. Один конец цепи со свободной аминогруппой называется N- концом, другой, на котором находится аминокислота со свободной карбоксильной группой, называется C- концом. Пептидные и белковые цепи записываются с N- конца. Иногда пользуются специальными обозначениями: на N- конце пишется NH- группа или только атом водорода -H, а на C- конце - либо карбоксильная COOH- группа, либо только гидроксильная OH- группа.

Для полипептидов и белков характерны четыре уровня пространственной организации, которые принято называть первичной, вторичной, третичной и четвертичной структурами.

Первичная структура белка - специфическая аминокислотная последовательность, т.е. порядок чередования α - аминокислотных остатков в полипептидной цепи.



Вторичная структура белка - конформация полипептидной цепи, т.е. способ скручивания цепи в пространстве за счет водородных связей между группами **NH** и **CO**. Одна из моделей вторичной структуры – α - спираль.

Третичная структура белка - трехмерная конфигурация закрученной спирали в пространстве, образованная за счет дисульфидных мостиков **-S-S-** между цистеиновыми остатками и ионных взаимодействий.

Четвертичная структура белка - структура, образующаяся за счет взаимодействия между разными полипептидными цепями. Четвертичная структура характерна лишь для некоторых белков, например гемоглобина.

Химические свойства

- 1) Денатурация. Утрата белком природной (нативной) конформации, сопровождающаяся обычно потерей его биологической функции, называется *денатурацией*. С точки зрения структуры белка – это разрушение вторичной и третичной структур белка, обусловленное воздействием кислот, щелочей, нагревания, радиации и т.д. Первичная структура белка при денатурации сохраняется. Денатурация может быть обратимой (так называемая, ренатурация) и необратимой. Пример необратимой денатурации при тепловом воздействии – свертывание яичного альбумина при варке яиц.
- 2) Гидролиз белков – разрушение первичной структуры белка под действием кислот, щелочей или ферментов, приводящее к образованию α - аминокислот, из которых он был составлен.
- 3) Качественные реакции на белки:
 - a) Биуретовая реакция – фиолетовое окрашивание при действии солей меди (II) в щелочном растворе. Такую реакцию дают все соединения, содержащие пептидную связь.
 - b) Ксантопротеиновая реакция – появление желтого окрашивания при действии концентрированной азотной кислоты на белки, содержащие остатки ароматических аминокислот (фенилаланина, тирозина).

УГЛЕВОДЫ

Углеводы входят в состав клеток и тканей всех растительных и животных организмов и по массе составляют основную часть органического вещества на Земле. На долю углеводов приходится около 80% сухого вещества растений и около 20% животных. Растения синтезируют углеводы из неорганических соединений - углекислого газа и воды (CO_2 и H_2O). Углеводы делятся на две группы: моносахариды (монозы) и полисахариды (полиозы).

Моносахариды

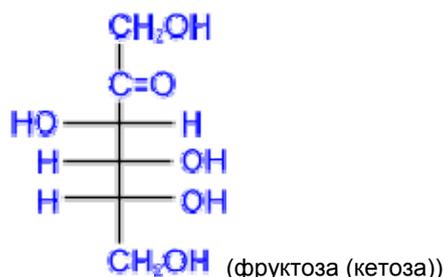
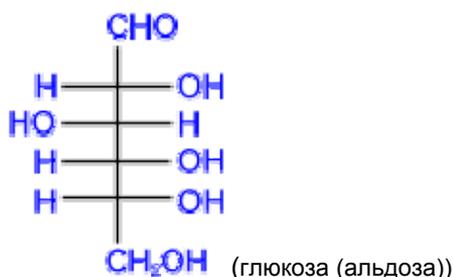
Для подробного изучения материала, связанного с классификацией углеводов, изомерией, номенклатурой, строением и др., необходимо просмотреть анимационные фильмы "Углеводы. Генетический D- ряд сахаров" и "Построение формул Хеуорса для D- галактозы" (данный видеоматериал доступен только на CD-ROM). Тексты, сопровождающие эти фильмы, в полном объеме перенесены в данный подраздел и ниже следуют.

Углеводы. Генетический D- ряд сахаров

"Углеводы широко распространены в природе и выполняют в живых организмах различные важные функции. Они поставляют энергию для биологических процессов, а также являются исходным материалом для синтеза в организме других промежуточных или конечных метаболитов. Углеводы имеют общую формулу $\text{C}_n(\text{H}_2\text{O})_m$, откуда и возникло название этих природных соединений.

Углеводы делятся на простые сахара или моносахариды и полимеры этих простых сахаров или полисахариды. Среди полисахаридов следует выделить группу олигосахаридов, содержащих в молекуле от 2 до 10 моносахаридных остатков. К ним относятся, в частности, дисахариды.

Моносахариды являются гетерофункциональными соединениями. В их молекулах одновременно содержатся и карбонильная (альдегидная или кетонная), и несколько гидроксильных групп, т.е. моносахариды представляют собой полигидроксикарбонильные соединения - полигидроксиальдегиды и полигидроксикетоны. В зависимости от этого моносахариды подразделяются на альдозы (в моносахариде содержится альдегидная группа) и кетозы (содержится кетогруппа). Например, глюкоза – это альдоза, а фруктоза – это кетоза.



В зависимости от числа атомов углерода в молекуле моносахарид называется тетрозой, пентозой, гексозой и т.д. Если объединить последние два типа классификации, то глюкоза – это альдогексоза, а фруктоза – кетогексоза. Большинство встречающихся в природе моносахаридов – это пентозы и гексозы.

Моносахариды изображаются в виде проекционных формул Фишера, т.е. в виде проекции тетраэдрической модели атомов углерода на плоскость чертежа. Углеродная цепь в них записывается вертикально. У альдоз наверху помещают альдегидную группу, у кетоз – соседнюю с карбонильной первичноспиртовую группу. Атом водорода и гидроксильную группу при асимметрическом атоме углерода располагают на горизонтальной прямой.

Асимметрический атом углерода находится в образующемся перекрестье двух прямых и не обозначается символом. С групп, расположенных вверху, начинают нумерацию углеродной цепи. (Дадим определение асимметрическому атому углерода: это атом углерода, связанный с четырьмя различными атомами или группами).

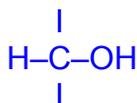
Установление абсолютной конфигурации, т.е. истинного расположения в пространстве заместителей у асимметрического атома углерода является весьма трудоемкой, а до некоторого времени было даже невыполнимой задачей. Существует возможность характеризовать соединения путем сравнения их конфигураций с конфигурациями эталонных соединений, т.е. определять относительные конфигурации.

Относительная конфигурация моносахаридов определяется по конфигурационному стандарту – глицериновому альдегиду, которому еще в конце прошлого столетия произвольно были приписаны определенные конфигурации, обозначенные как D- и L- глицериновые альдегиды. С конфигурацией их асимметрических атомов углерода сравнивается конфигурация наиболее удаленного от карбонильной группы асимметрического атома углерода моносахарида. В пентозах таким атомом является четвертый атом углерода (C₄), в гексозах – пятый (C₅), т.е. предпоследние в цепи углеродных атомов. При совпадении конфигурации этих атомов углерода с конфигурацией D- глицеринового альдегида моносахарид относят к D- ряду. И, наоборот, при совпадении с конфигурацией L- глицеринового альдегида считают, что моносахарид принадлежит к L- ряду. Символ D означает, что гидроксильная группа при соответствующем асимметрическом атоме углерода в проекции Фишера располагается справа от вертикальной линии, а символ L- что гидроксильная группа расположена слева.

Генетический D- ряд сахаров

Родоначальником альдоз является глицериновый альдегид. Рассмотрим генетическое родство сахаров D- ряда с D- глицериновым альдегидом.

В органической химии существует метод увеличения углеродной цепи моносахаридов путем последовательного введения группы



между карбонильной группой и соседним атомом углерода. Введение этой группы в молекулу D- глицеринового альдегида приводит к двум диастереомерным тетрозам – D- эритрозе и D- треозе. Это объясняется тем, что введенный в цепь моносахарида новый атом углерода становится асимметрическим. По этой же причине каждая полученная тетроза, а далее и пентоза при введении в их молекулу еще одного углеродного атома тоже дают два диастереомерных сахара. Диастереомеры – это стереоизомеры, отличающиеся конфигурацией одного или нескольких асимметрических атомов углерода.

Так получен D- ряд сахаров из D- глицеринового альдегида. Как видно, все члены приведенного ряда, будучи полученными из D- глицеринового альдегида, сохранили его асимметрический атом углерода. Это – последний асимметрический атом углерода в цепи углеродных атомов представленных моносахаридов.

Каждой альдозе D-ряда соответствует стереоизомер L- ряда, молекулы которых относятся между собой как предмет и несовместимое с ним зеркальное изображение. Такие стереоизомеры называются энантиомерами.

Следует отметить в заключение, что приведенный ряд альдогексоз не исчерпывается четырьмя изображенными. Представленным выше образом из D- рибозы и D- ксилозы можно получить еще две пары диастереомерных сахаров. Однако мы остановились лишь на альдогексозах, имеющих наибольшее распространение в природе."

Построение формул Хеуорса для D- галактозы

"Одновременно с введением в органическую химию представлений о строении глюкозы и других моносахаридов как о полигидроксиальдегидах или полигидроксикетонах, описываемых открытоцепными формулами, в химии углеводов стали накапливаться факты, которые трудно было объяснить с позиций таких структур. Оказалось, что глюкоза и другие моносахариды существуют в виде циклических полуацеталей, образующихся в результате внутримолекулярной реакции соответствующих функциональных групп.

Обычные полуацетали образуются при взаимодействии молекул двух соединений – альдегида и спирта. В процессе реакции разрывается двойная связь карбонильной группы, по месту разрыва к которой присоединяются атом водорода гидроксила и остаток спирта. Циклические полуацетали образуются за счет взаимодействия аналогичных функциональных групп, принадлежащих молекуле одного соединения – моносахарида. Реакция протекает в том же направлении: разрывается двойная связь карбонильной группы, к карбонильному кислороду присоединяется атом водорода гидроксила и образуется цикл за счет связывания атомов углерода карбонильной и кислорода гидроксильной групп.

Наиболее устойчивые полуацетали образуются за счет гидроксильных групп при четвертом и пятом углеродных атомах. Возникающие при этом пятичленные и шестичленные кольца называют соответственно фуранозной и пиранозной формами моносахаридов. Эти названия происходят от названий пяти- и шестичленных гетероциклических соединений с атомом кислорода в цикле – фурана и пирана.

Моносахариды, имеющие циклическую форму, удобно изображать перспективными формулами Хеуорса. Они представляют собой идеализированные плоские пяти- и шестичленные циклы с атомом кислорода в цикле, дающие возможность видеть взаимное расположение всех заместителей относительно плоскости кольца.

Рассмотрим построение формул Хеуорса на примере D- галактозы.

Для построения формул Хеуорса необходимо в первую очередь пронумеровать углеродные атомы моносахарида в проекции Фишера и повернуть ее направо так, чтоб цепь углеродных атомов заняла горизонтальное положение. Тогда атомы и группы, расположенные в проекционной формуле слева, будут находиться вверху, а расположенные справа – внизу от горизонтальной прямой, а при дальнейшем переходе к циклическим формулам – соответственно над и под плоскостью цикла. В действительности же углеродная цепь моносахарида не расположена на прямой линии, а принимает в пространстве изогнутую форму. Как видно, гидроксил при пятом углеродном атоме значительно удален от альдегидной группы, т.е. занимает положение, неблагоприятное для замыкания кольца. Для сближения функциональных групп осуществляется поворот части молекулы вокруг валентной оси, соединяющей четвертый и пятый углеродные атомы, против часовой стрелки на один валентный угол. В результате такого поворота гидроксил пятого атома углерода приближается к альдегидной группе, при этом два других заместителя также меняют свое положение – в частности, группировка – CH_2OH располагается над цепью углеродных атомов. Одновременно с этим и альдегидная группа за счет поворота вокруг σ - связи между первым и вторым углеродными атомами сближается с гидроксилом. Сблизившиеся функциональные группы взаимодействуют между собой по указанной выше схеме, приводя к образованию полуацетала с шестичленным пиранозным циклом.

Возникающую в результате реакции гидроксильную группу называют гликозидной.

Образование циклического полуацетала приводит к появлению нового асимметрического атома углерода, называемого аномерным. В результате возникают два диастереомера – α - и β - аномеры, различающиеся конфигурацией только первого углеродного атома.

Различные конфигурации аномерного атома углерода возникают вследствие того, что альдегидная группа, имеющая плоскую конфигурацию, из-за поворота вокруг σ - связи между первым и вторым углеродными атомами обращается к атакующему реагенту (гидроксильной группе) как одной, так и противоположной сторонами плоскости. Гидроксильная группа при этом атакует карбонильную группу с любой стороны двойной связи, приводя к полуацеталам с различными конфигурациями первого атома углерода. Другими словами, основная причина одновременного образования α - и β -аномеров состоит в нестереоселективности обсуждаемой реакции.

У α - аномера конфигурация аномерного центра одинакова с конфигурацией последнего асимметрического атома углерода, определяющего принадлежность к D- и L- ряду, а у β - аномера – противоположна. У альдопентоз и альдогексоз D- ряда в формулах Хеуорса гликозидная гидроксильная группа у α - аномеров расположена под плоскостью, а у β - аномеров – над плоскостью цикла.

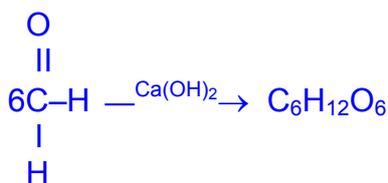
По аналогичным правилам осуществляется переход и к фуранозным формам Хеуорса. Разница лишь в том, что в реакции участвует гидроксил четвертого углеродного атома, а для сближения функциональных групп необходим поворот части молекулы вокруг σ -связи между третьим и четвертым атомами углерода и по часовой стрелке, в результате чего пятый и шестой углеродные атомы расположатся под плоскостью цикла. Названия циклических форм моносахаридов включают в себя указания на конфигурацию аномерного центра (α - или β -), на название моносахарида и его ряда (D- или L-) и размер цикла (фураноза или пираноза). **Например**, α , D- галактопираноза или β , D- галактофураноза."

Получение

В свободном виде в природе встречается преимущественно глюкоза. Она же является структурной единицей многих полисахаридов. Другие моносахариды в свободном состоянии встречаются редко и в основном известны как компоненты олиго- и полисахаридов. В природе глюкоза получается в результате реакции фотосинтеза:



Впервые глюкоза получена в 1811 году русским химиком Г.Э.Кирхгофом при гидролизе крахмала. Позже синтез моносахаридов из формальдегида в щелочной среде предложен А.М.Бутлеровым.



В промышленности глюкозу получают гидролизом крахмала в присутствии серной кислоты.



Физические свойства

Моносахариды – твердые вещества, легко растворимые в воде, плохо – в спирте и совсем нерастворимые в эфире. Водные растворы имеют нейтральную реакцию на лакмус. Большинство моносахаридов обладают сладким вкусом, однако меньшим, чем свекловичный сахар.

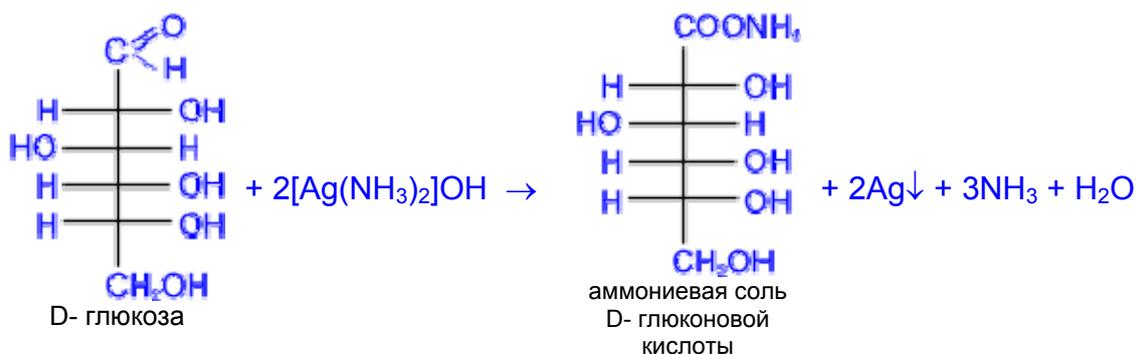
Химические свойства

Моносахариды проявляют свойства спиртов и карбонильных соединений.

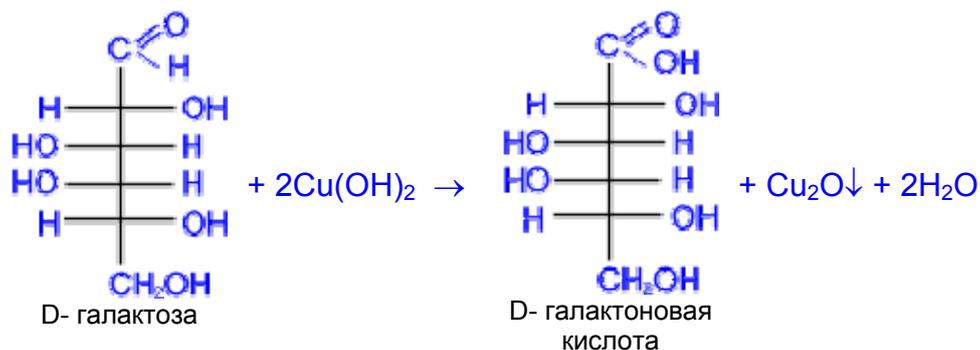
I. Реакции по карбонильной группе

1. Окисление.

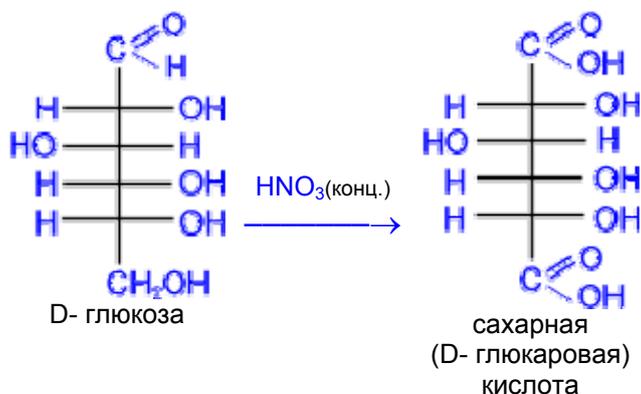
- а) Как и у всех альдегидов, окисление моносахаридов приводит к соответствующим кислотам. Так, при окислении глюкозы аммиачным раствором гидрата окиси серебра образуется глюконовая кислота (реакция "серебряного зеркала").



b) Реакция моносахаридов с гидроксидом меди при нагревании так же приводит к альдеоновым кислотам.

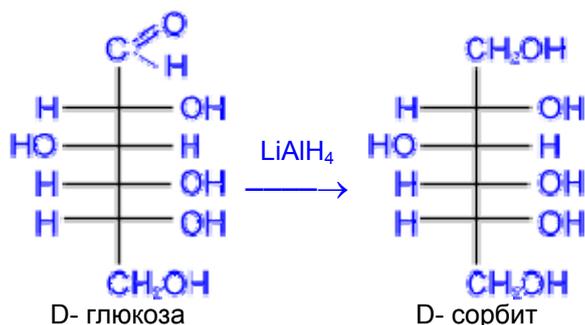


с) Более сильные окислительные средства окисляют в карбоксильную группу не только альдегидную, но и первичную спиртовую группы, приводя к двухосновным сахарным (альдаровым) кислотам. Обычно для такого окисления используют концентрированную азотную кислоту.



2. Восстановление.

Восстановление сахаров приводит к многоатомным спиртам. В качестве восстановителя используют водород в присутствии никеля, алюмогидрид лития и др.



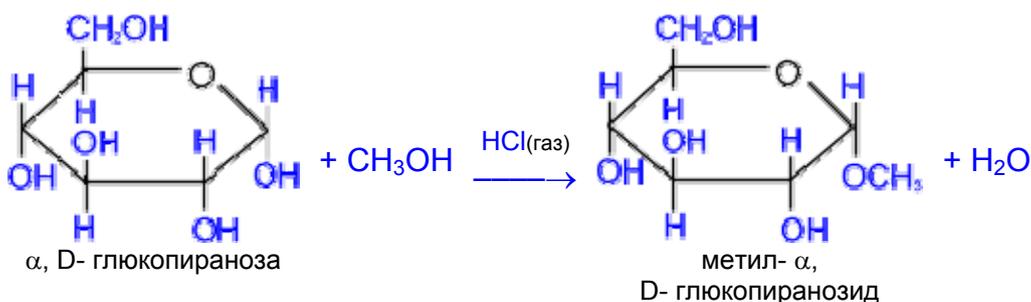
3. Несмотря на схожесть химических свойств моносахаридов с альдегидами, глюкоза не вступает в реакцию с гидросульфитом натрия (NaHSO_3).

II. Реакции по гидроксильным группам

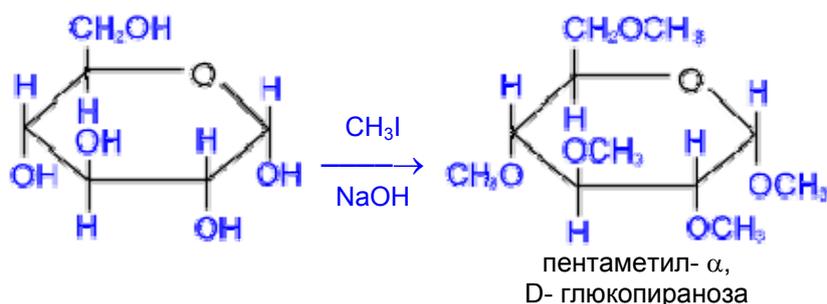
Реакции по гидроксильным группам моносахаридов осуществляются, как правило, в полуацетальной (циклической) форме.

1. Алкилирование (образование простых эфиров).

При действии метилового спирта в присутствии газообразного хлористого водорода атом водорода гликозидного гидроксила замещается на метильную группу.

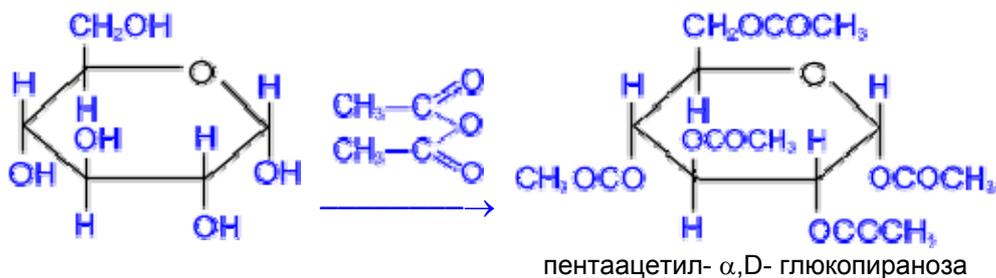


При использовании более сильных алкилирующих средств, каковыми являются, **например**, йодистый метил или диметилсульфат, подобное превращение затрагивает все гидроксильные группы моносахарида.



2. Ацилирование (образование сложных эфиров).

При действии на глюкозу уксусного ангидрида образуется сложный эфир – пентаацетилглюкоза.



3. Как и все многоатомные спирты, глюкоза с гидроксидом меди (II) дает интенсивное синее окрашивание (качественная реакция).

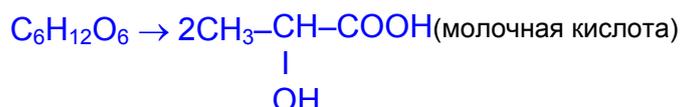
III. Специфические реакции

Кроме приведенных выше, глюкоза характеризуется и некоторыми специфическими свойствами - процессами брожения. Брожением называется расщепление молекул сахаров под воздействием ферментов (энзимов). Брожению подвергаются сахара с числом углеродных атомов, кратным трем. Существует много видов брожения, среди которых наиболее известны следующие:

а) спиртовое брожение



б) молочнокислое брожение



с) маслянокислое брожение

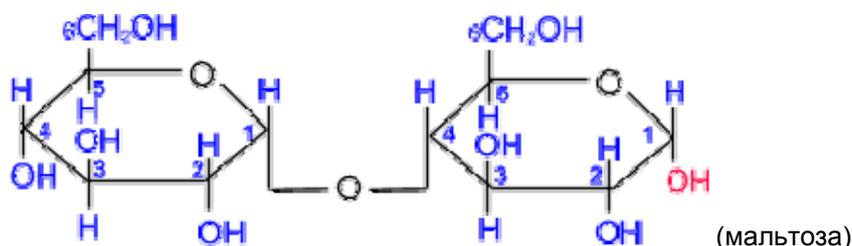


Упомянутые виды брожения, вызываемые микроорганизмами, имеют широкое практическое значение. Например, спиртовое – для получения этилового спирта, в виноделии, пивоварении и т.д., а молочнокислое – для получения молочной кислоты и кисломолочных продуктов.

Дисахариды

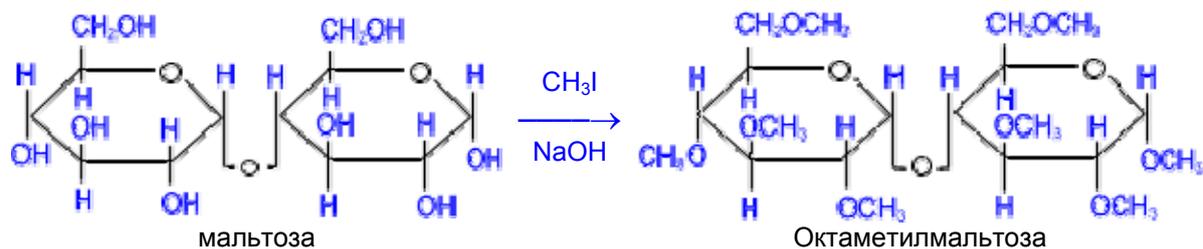
Дисахариды (биозы) при гидролизе образуют два одинаковых или разных моносахарида. Для установления строения дисахаридов необходимо знать: из каких моносахаридов он построен, какова конфигурация аномерных центров у этих моносахаридов (α - или β -), каковы размеры цикла (фураноза или пираноза) и с участием каких гидроксильных групп связаны две молекулы моносахарида.

Дисахариды подразделяются на две группы: восстанавливающие и невосстанавливающие. К восстанавливающим дисахаридам относится, в частности, мальтоза (солодовый сахар), содержащаяся в солоде, т.е. проросших, а затем высушенных и измельченных зернах хлебных злаков.

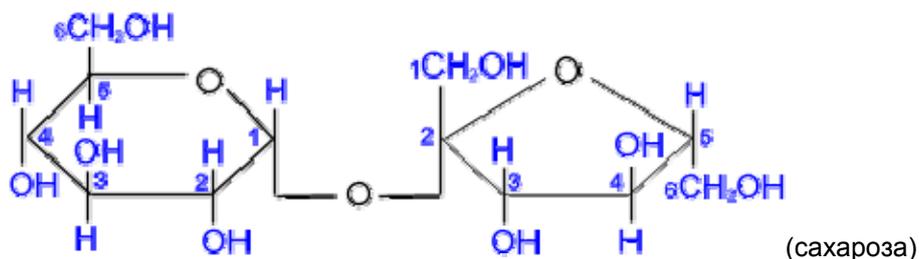


Мальтоза составлена из двух остатков D- глюкопиранозы, которые связаны (1–4) -гликозидной связью, т.е. в образовании простой эфирной связи участвуют гликозидный гидроксил одной молекулы и спиртовой гидроксил при четвертом атоме углерода другой молекулы моносахарида. Аномерный атом углерода (C_1), участвующий в образовании этой связи, имеет α - конфигурацию, а аномерный атом со свободным гликозидным гидроксильной группой (обозначен красным цветом) может иметь как α - (α - мальтоза), так и β - конфигурацию (β - мальтоза). Мальтоза представляет собой белые кристаллы, хорошо растворимые в воде, сладкие на вкус, однако значительно меньше, чем у сахара (сахарозы).

Как видно, в мальтозе имеется свободный гликозидный гидроксил, вследствие чего сохраняется способность к раскрытию цикла и переходу в альдегидную форму. В связи с этим, мальтоза способна вступать в реакции, характерные для альдегидов, и, в частности, давать реакцию "серебряного зеркала", поэтому ее называют восстанавливающим дисахаридом. Кроме того, мальтоза вступает во многие реакции, характерные для моносахаридов, **например**, образует простые и сложные эфиры (см. химические свойства моносахаридов).



К невосстанавливающим дисахаридам относится сахароза (свекловичный или тростниковый сахар). Она содержится в сахарном тростнике, сахарной свекле (до 28% от сухого вещества), соках растений и плодах. Молекула сахарозы построена из α , D- глюкопиранозы и β , D- фруктофуранозы.



В противоположность мальтозе гликозидная связь (1–2) между моносахаридами образуется за счет гликозидных гидроксильных групп обеих молекул, то есть свободный гликозидный гидроксил отсутствует. Вследствие этого отсутствует восстанавливающая способность сахарозы, она не дает реакции "серебряного зеркала", поэтому ее относят к невосстанавливающим дисахаридам.

Сахароза – белое кристаллическое вещество, сладкое на вкус, хорошо растворимое в воде. Для сахарозы характерны реакции по гидроксильным группам. Как и все дисахариды, сахароза при кислотном или ферментативном гидролизе превращается в моносахариды, из которых она составлена.

Полисахариды

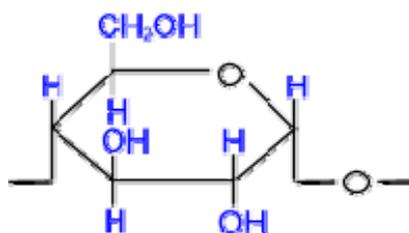
Важнейшие из полисахаридов – это крахмал и целлюлоза (клетчатка). Они построены из остатков глюкозы. Общая формула этих полисахаридов $(C_6H_{10}O_5)_n$. В образовании молекул полисахаридов обычно принимает участие гликозидный (при C_1 -атоме) и спиртовой (при C_4 -атоме) гидроксилы, т.е. образуется (1–4)-гликозидная связь.

Крахмал

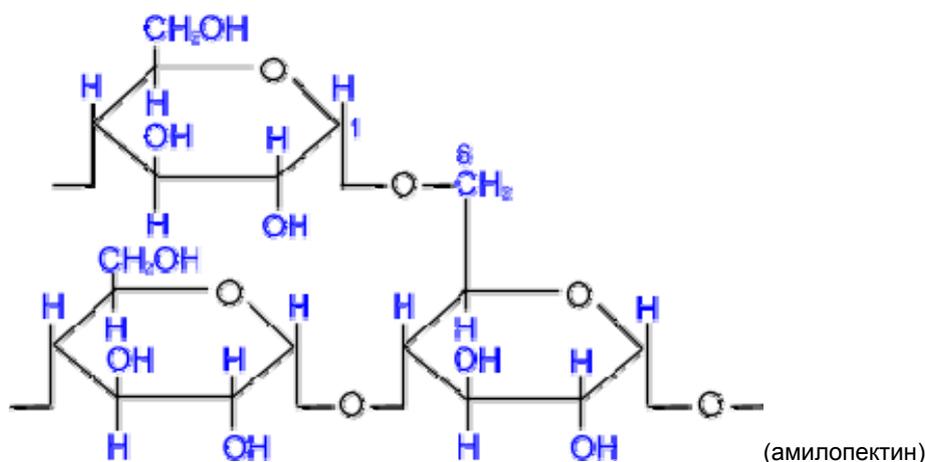
Крахмал представляет собой смесь двух полисахаридов, построенных из α , D- глюкопиранозных звеньев: **амилозы** (10-20%) и **амилопектина** (80-90%). Крахмал образуется в растениях при фотосинтезе и откладывается в виде "резервного" углевода в корнях, клубнях и семенах. **Например**, зерна риса, пшеницы, ржи и других злаков содержат 60-80% крахмала, клубни картофеля – 15-20%. Родственную роль в животном мире выполняет полисахарид гликоген, "запасющийся", в основном, в печени.

Крахмал – это белый порошок, состоящий из мелких зерен, не растворимый в холодной воде. При обработке крахмала теплой водой удастся выделить две фракции: фракцию, растворимую в теплой воде и состоящую из полисахарида **амилозы**, и фракцию, лишь набухающую в теплой воде с образованием клейстера и состоящую из полисахарида **амилопектина**.

Амилоза имеет линейное строение, α , D- глюкопиранозные остатки связаны (1–4) - гликозидными связями. Элементарная ячейка амилозы (и крахмала вообще) представляется следующим образом:



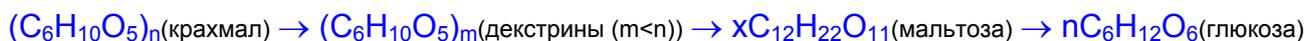
Молекула амилопектина построена подобным образом, однако имеет в цепи разветвления, что создает пространственную структуру. В точках разветвления остатки моносахаридов связаны (1–6) -гликозидными связями. Между точками разветвления располагаются обычно 20-25 глюкозных остатков.



Крахмал легко подвергается гидролизу: при нагревании в присутствии серной кислоты образуется глюкоза.



В зависимости от условий проведения реакции гидролиз может осуществляться ступенчато с образованием промежуточных продуктов.



Качественной реакцией на крахмал является его взаимодействие с йодом – наблюдается интенсивное синее окрашивание. Такое окрашивание появляется, если на срез картофеля или ломтик белого хлеба поместить каплю раствора йода.

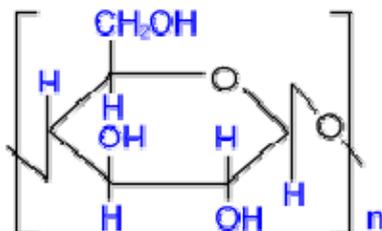
Крахмал не вступает в реакцию "серебряного зеркала".

Крахмал является ценным пищевым продуктом. Для облегчения его усвоения продукты, содержащие крахмал, подвергают термообработке, т.е. картофель и крупы варят, хлеб пекут. Процессы декстринизации (образование декстринов), осуществляемые при этом, способствуют лучшему усвоению организмом крахмала и последующему гидролизу до глюкозы.

В пищевой промышленности крахмал используется при производстве колбасных, кондитерских и кулинарных изделий. Применяется также для получения глюкозы, при изготовлении бумаги, текстильных изделий, клеев, лекарственных средств и т.д.

Целлюлоза (клетчатка)

Целлюлоза – наиболее распространенный растительный полисахарид. Она обладает большой механической прочностью и исполняет роль опорного материала растений. Древесина содержит 50-70% целлюлозы, хлопок представляет собой почти чистую целлюлозу. Как и у крахмала, структурной единицей целлюлозы является D- глюкопираноза, звенья которой связаны (1-4) -гликозидными связями. Однако, от крахмала целлюлоза отличается β -конфигурацией гликозидных связей между циклами и строго линейным строением.



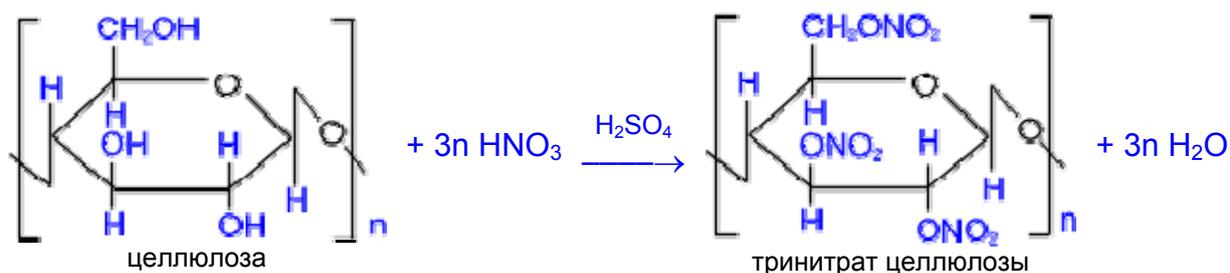
Целлюлоза состоит из нитевидных молекул, которые водородными связями гидроксильных групп внутри цепи, а также между соседними цепями собраны в пучки. Именно такая упаковка цепей обеспечивает высокую механическую прочность, волокнистость, нерастворимость в воде и химическую инертность, что делает целлюлозу идеальным материалом для построения клеточных стенок.

β - Гликозидная связь не разрушается пищеварительными ферментами человека, поэтому целлюлоза не может служить ему пищей, хотя в определенном количестве является необходимым для нормального питания балластным веществом. В желудках жвачных животных имеются ферменты, расщепляющие целлюлозу, поэтому такие животные используют клетчатку в качестве компонента пищи.

Несмотря на нерастворимость целлюлозы в воде и обычных органических растворителях, она растворима в реактиве Швейцера (раствор гидроксида меди в аммиаке), а также в концентрированном растворе хлористого цинка и в концентрированной серной кислоте.

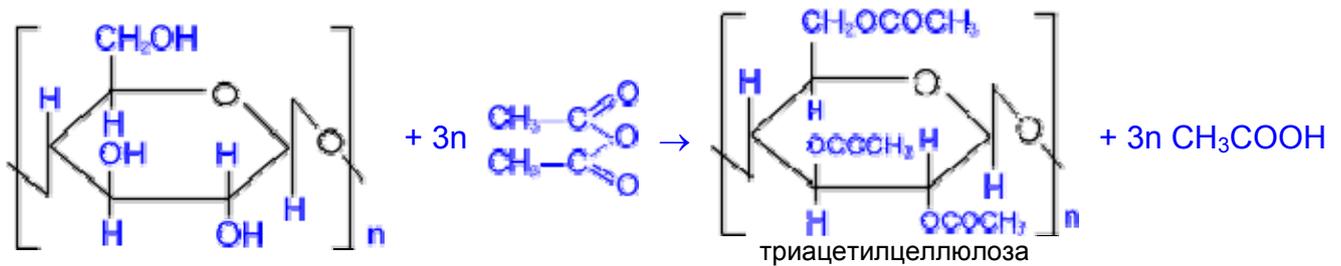
Как и крахмал, целлюлоза при кислотном гидролизе дает глюкозу.

Целлюлоза – многоатомный спирт, на элементную ячейку полимера приходится три гидроксильных группы. В связи с этим, для целлюлозы характерны реакции этерификации (образование сложных эфиров). Наибольшее практическое значение имеют реакции с азотной кислотой и уксусным ангидридом.



Полностью этерифицированная клетчатка известна под названием пироксилин, который после соответствующей обработки превращается в бездымный порох. В зависимости от условий нитрования можно получить динитрат целлюлозы, который в технике называется коллоксилином. Он так же используется при изготовлении пороха и твердых ракетных топлив. Кроме того, на основе коллоксилина изготавливают целлулоид.

При взаимодействии целлюлозы с уксусным ангидридом в присутствии уксусной и серной кислот образуется триацетилцеллюлоза.



Триацетилцеллюлоза (или ацетилцеллюлоза) является ценным продуктом для изготовления негорючей киноплёнки и ацетатного шелка. Для этого ацетилцеллюлозу растворяют в смеси дихлорметана и этанола и этот раствор продавливают через фильеры в поток теплого воздуха. Растворитель испаряется и струйки раствора превращаются в тончайшие нити ацетатного шелка.

Целлюлоза не дает реакции "серебряного зеркала".

Говоря о применении целлюлозы, нельзя не сказать о том, что большое количество целлюлозы расходуется для изготовления различной бумаги. Бумага – это тонкий слой волокон клетчатки, проклеенный и спрессованный на специальной бумагоделательной машине.

Из приведенного выше уже видно, что использование целлюлозы человеком столь широко и разнообразно, что применению продуктов химической переработки целлюлозы можно посвятить самостоятельный раздел.